Die Chemie

Johann Rudolf von Wagner

Wagner, Rud.,

Die Chemie

faßlich dargestellt

nach dem neuesten Standpuncte der Wissenschaft,

zum

Schulgebrauche und Selbstunterrichte,

namentlich für Studirende der Naturwissenschaften.

Von

Dr. Rudolf Wagner.

Erster Theil.

Unorganische Chemie.

Mit 73 in den Text eingedruckten Abbildungen.

Leipzig,
Verlag von Otto Wigand.
1850.

Vorwort.

Der leitende Gedanke bei Abfassung des vorliegenden Werkchens war der, dem gebildeten Theil des Publikums ein Buch in die Hände zu geben, das populär und verständlich, doch diejenige Schulbildung voraussetzt, die zu einem erfolgreichen Studium der Naturwissenschaften erforderlich ist. Der gebildete Laie soll in diesem Werkchen eine Anleitung zum Studium der Chemie, der Studirende der Naturwissenschaften und der Pharmaceut einen Leitfaden zu schneller Uebersicht der wichtigsten Verbindungen und der Real- und Gewerbsschullehrer einen Anhaltepunct zur populären Darstellung der Chemie finden.

Seit mehreren Jahren Assistent am hiesigen Universitätslaboratorium und außerdem damit beschäftigt, zahlreiche Repetitorien für Studirende der Medicin und der Pharmacie zu veranstalten, war es mir vergönnt, die Schwierigkeiten, welche sich dem Anfänger beim Studium der Chemie entgegenstellen, kennen zu lernen. Ich war nach Kräften bemüht, in vorliegendem Buche diese Schwierigkeiten durch Erklärung der

Processe und Hinweisung auf den practischen Nutzen der dargebotenen Thatsachen, nach Kräften zu heben.

Ob meine Hoffnung, mich dem mir gesteckten Ziele auch nur einigermaßen genähert zu haben, begründet ist, mögen milde Beurtheiler entscheiden.

Leipzig, im October 1849.

R. Wagner.

Inhalt.

Einleitung.

Specielle Chemie.

Metalle.

Sechste Gruppe.

Einleitung.

Begriff des Wortes Chemie und Geschichtliches.

Die Chemie ist die Lehre von den Gesetzen, nach welchen alle Naturkörper zusammengesetzt sind, und welche allen Veränderungen, die diese Körper erleiden, zu Grunde liegen. Das Wort Chemie ist orientalischen Ursprungs und wurde in alten Zeiten als die Kunst definirt, Gold und Silber aus den sogenannten unedlen Metallen darzustellen. Diese ursprüngliche Bedeutung behielt die Chemie Jahrhunderte lang, bis zum Ende des funfzehnten Jahrhunderts, von welcher Zeit an sie als ein Theil der Medicin betrachtet wurde, insofern man vermittelst dieser Kunst den Stein der Weisen, d. h. eine Substanz ausfindig machen wollte, die außer der Eigenschaft, unedle Metalle in Gold zu verwandeln, auf den menschlichen Körper stärkend und verjüngend einwirken sollte. Erst gegen das Ende des 17. Jahrhunderts fing man an, nach dem Grunde der bei dem Suchen nach dem Stein der Weisen, beobachteten Erscheinungen zu forschen, und von da an datirt sich die wissenschaftliche Richtung der Chemie, die sich nun von der goldsuchenden Kunst der Alchemie, gänzlich trennte. Wenn auch die Bestrebungen der Alchemisten zu keinem Resultate führten, so wurde doch durch das unausgesetzte Experimentiren die Chemie um manche wichtige Thatsache bereichert. Die zunehmenden Erfahrungen auf dem Gebiete der Chemie führte

zu dem Bedürfniß einer erklärenden Theorie, die rein wissenschaftlicher Art, unabhängig von der Heilkunde dastände. Das Streben nach dieser Theorie fing mit dem 18. Jahrhundert an, und erst nach fast hundertjährigem Forschen gelang es, die Wahrheit zu ergründen und diejenigen Theorien aufzustellen, die noch heutzutage die geltenden sind.

Von den Körpern und ihren Eigenschaften.

Unter einem Körper versteht man alles das, was einen Raum einnimmt. Jeder Körper kann nun entweder **einfach** oder **zusammengesetzt** sein. Einfach wird ein Körper genannt, wenn derselbe in keine weiteren Bestandtheile zerlegt werden kann. Nehmen wir ein Stück Schwefel und reiben dasselbe in einem Mörser zu dem feinsten Pulver, so wird ein jedes dieser kleinsten Theilchen alle Eigenschaften des ursprünglichen Stückes haben und wird sich von demselben nur durch die Größe unterscheiden; durch kein Mittel können wir den Schwefel in ungleichartige Theile zerlegen, die beim Zusammenbringen natürlich wieder Schwefel bilden müssen. Da sich nun der Schwefel nicht zerlegen läßt, so muß er nothwendigerweise ein einfacher Körper sein.

Einfache Körper.

Solche einfache Körper nennt man **Grundstoffe, Urstoffe** oder **Elemente**. Das, was die Alten unter Elementen verstanden, sind keineswegs einfache Körper, da wir Wasser und Erde in Bestandtheile zerlegen können; eben so ist die Luft ein Gemenge von zwei einfachen Körpern, und das Feuer ist endlich gar kein Körper, sondern nur eine Erscheinung unter Wärme- und Lichtentwickelung, die man bei der Verbindung zweier Körper bemerkt. Man kennt bis jetzt 62 Elemente. Höchst wahrscheinlich ist aber diese Anzahl noch nicht vollständig und es ist zu vermuthen, daß man bei der Untersuchung neuer Mineralien auch neue Elemente finden wird.

Zusammengesetzte Körper.

Zusammengesetzte Körper entstehen durch die Vereinigung von 2, 3 oder mehreren einfachen Körpern. Bringen wir z. B. Kupferoxyd mit Schwefelsäure und etwas Wasser zusammen,

so werden wir nach einiger Zeit in der Flüssigkeit schöne blaue Krystalle bemerken, die unter dem Namen Kupfervitriol gewiß Allen bekannt sind. Diese Krystalle bestehen aus Kupferoxyd, Schwefelsäure und Wasser; diese drei Körper nennt man die Bestandtheile des Kupfervitriols. Da aber nun diese drei Substanzen keine einfachen Körper sind (Kupferoxyd besteht nämlich aus Kupfer und Sauerstoff, Schwefelsäure aus Schwefel und Sauerstoff und Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff), so nennt man sie die näheren Bestandtheile und die einfachen Körper, Kupfer, Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff, welche die näheren Bestandtheile bilden, die entfernteren.

Analysis und Synthesis.

Die Chemie kennt zwei Wege, um die Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers zu erfahren, entweder scheidet sie die Bestandtheile einzeln ab, indem sie die Verbindung nach gewissen Regeln zerstört, oder sie verbindet die einzelnen Bestandtheile zu einem zusammengesetzten Körper. Insofern also die Chemie Körper in ihre Bestandtheile trennt, nennt man diesen Theil der Chemie den analytischen oder die Analysis, und insofern sie aus Bestandtheilen neue zusammengesetzte Körper bildet, den synthetischen Theil oder die Synthesis.

Verwandtschaft oder Affinität.

Eben so wie es in der Physik mechanische Naturkräfte giebt, lehrt uns auch die Chemie Naturkräfte kennen, durch welche ungleichartige Körper sich in der Berührung anziehen und ein Ganzes bilden. Diese Naturkraft nennt man Verwandtschaft, chemische Anziehung oder Affinität. Diese Verwandtschaft ist nun für verschiedene Körper auch eine verschiedene; durch dieselbe kann man Körper verbinden und ausscheiden. Uebergießen wir z. B. etwas Pottasche, die aus einer Säure, der Kohlensäure und einem anderen Körper, dem Kali, besteht, mit Essig, so bemerken wir ein Aufbrausen und, wenn wir genug Essig hinzusetzen, so hat die vorher scharfe Substanz nun ihren ätzenden Geschmack verloren und ist in eine mildschmeckende Flüssigkeit ver-

wandelt worden. Die Chemie lehrt uns, daß hierbei die in dem Essig enthaltene Säure, die Essigsäure zu dem Kali mehr Verwandtschaft hat, als die Kohlensäure, deshalb verbanden sich beide zu einer neuen Verbindung, dem essigsauren Kali und die Kohlensäure wurde frei, und entwich unter Aufbrausen. Diese Art der Verwandtschaft, wobei ein aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzter Körper in der Weise durch einen dritten hinzugebrachten, zerlegt wird, daß dieser dritte sich mit einem der beiden Bestandtheile zu einem neuen Körper vereinigt, während der übrig bleibende Bestandtheil ausgeschieden wird, heißt einfache Wahlverwandtschaft, weil der zugesetzte Körper gleichsam zwischen beiden Bestandtheilen zu wählen scheint.

Einfache Wahlverwandtschaft.

Bringen wir aber zwei aus zwei Bestandtheilen zusammengesetzte Körper zusammen, so daß zwei neue Körper entstehen, so heißt diese Art der Wahlverwandtschaft die doppelte.

Doppelte Wahlverwandtschaft.

Beispiel. Bleizucker oder essigsaures Bleioxyd und chromsaures Kali	giebt	chromsaures Bleioxyd oder Chromgelb und essigsaures Kali.
Salzsaurer Baryt und Schwefelsaures Natron	giebt	Schwefelsauren Baryt und Salzsaures Natron oder Kochsalz.

Wir sehen aus diesen Beispielen, daß in dem ersteren die Chromsäure größere Verwandtschaft zum Bleioxyd, als die Essigsäure und in dem zweiten die Schwefelsäure größere Verwandtschaft zum Baryt, als zum Natron hat.

Prädisponirende Verwandtschaft.

Oft kann ein Körper eine Verbindung nur dann zersetzen und einen Bestandtheil an sich ziehen, wenn ein vierter Körper hinzukommt. Diese Verwandtschaft nennt man die prädisponirende.

Beispiel. Bringen wir ein Stück Eisen mit Wasser zusammen, so wird das Eisen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzen, fügen wir aber etwas Schwefelsäure hinzu,

so findet eine Gasentwickelung statt; das Wasser, aus Sauerstoff und Wasserstoff bestehend, wird zersetzt; der Sauerstoff verbindet sich in dem Eisen zu Eisenoxydul und der Wasserstoff wird frei. Indem sich nun das Eisenoxydul mit der Schwefelsäure verbindet, können wir aus der Flüssigkeit durch Eindampfen schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenvitriol erhalten. In diesem Falle disponirte also die Schwefelsäure das Eisen, das Wasser zu zersetzen.

Gemeng und Mischung oder Verbindung.

Wenn man zwei Körper trocken zusammenreibt oder z. B. Zucker in Wasser löst, so findet keine chemische Einwirkung statt und die Eigenschaften beider Körper sind dieselben geblieben. So unterscheidet sich der aufgelöste Zucker von dem in festen Zustande nur dadurch, daß er sehr fein zertheilt ist.

In einer Mischung oder Verbindung aber findet stets chemische Einwirkung statt, die Eigenschaften der einzelnen Körper werden aufgehoben, weil ein neuer Körper mit neuen Eigenschaften erzeugt worden ist. So verbindet sich Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser, das weder den Wasserstoff noch den Sauerstoff ähnelt, Schwefel mit Quecksilber zu Zinnober, der weder gelb und schmelzbar wie der Schwefel, noch metallglänzend und flüssig wie das Quecksilber, sondern ein rother, fester Körper ist. Bei einem Gemenge entwickelt sich Kälte, bei einer Verbindung Wärme.

Atome.

Alle Körper bestehen aus einer Vereinigung unzähliger kleiner Theilchen. Wenn man ein Stück irgend eines Körpers in das feinste Pulver verwandelt hat, so kann man in der Einbildung ein jedes dieser kleinen Theilchen noch weiter zertheilen und endlich eine Gränze annehmen, bei welcher der Körper nicht weiter zertheilt werden kann. Ein solches Theilchen nennt man ein Atom; dasselbe besitzt alle Eigenschaften des großen Körpers, Ausdehnung, Undurchdringlichkeit u. s. w. Es giebt solcher Atome in den einfachen und in den zusammengesetzten Körpern, in den erstern sind es einfache, in den zweiten zusammengesetzte

Atome. So wird also ein Schwefelatom nur aus Schwefel, ein Zinnoberatom aber aus Quecksilber und Schwefel bestehen.

Cohäsion. Die Atome haben das Bestreben vereinigt zu bleiben, dieses Streben rührt von einer Kraft her, die man Molecularattraction oder Massenanziehung nennt. Diese Anziehung wird Cohäsion genannt, wenn sie zwischen Atomen derselben Natur stattfindet und Affinität zwischen Atomen verschiedener Naturen. Die Atome verbinden sich vermöge der Affinität oder chemischen Anziehung und bilden eine Verbindung; die Atome des neuen Körpers werden aber durch die Cohäsion zusammengehalten.

Aequivalente. Das beste Merkmal einer chemischen Verbindung besteht darin, daß deren Bestandtheile nur in einem bestimmten Verhältnisse zusammengetreten sind. Es ist nämlich in der Chemie unumstößliche Wahrheit, daß sich die Körper unter einander nur in einfachen bestimmten, unabänderlichen Verhältnissen verbinden können. Verbinde ich z. B. 16 Loth Schwefel mit 100 Loth Quecksilber, so werde ich 116 Loth Zinnober erhalten, weil Schwefel mit Quecksilber sich in dem Verhältniß von 16 : 100 verbinden; hätte ich nun aber zu 16 Loth Schwefel 110 Loth Quecksilber gebracht, so würde ich ebenfalls nur 116 Loth Zinnober erhalten können, weil ich 10 Loth Quecksilber zu viel zugesetzt hatte, die sich frei neben dem Zinnober befinden müssen.

Diese Zahlen nun 16 für Schwefel und 100 für Quecksilber drücken diejenigen Gewichtsmengen aus, in welchen sich diese beiden Körper mit allen andern Elementen verbinden können. Diese Zahlen nennt man die Aequivalente, Mischungsgewichte oder Atomgewichte der Körper; Aequivalente nennt man sie vorzugsweise, weil diese Mengen andere Körper in Verbindungen ersetzen können, sagen wir daher, das Aequivalent des Sauerstoffs ist gleich 8, so heißt das mit andern Worten,

8 Th. Sauerstoff können sich mit 16 Th. Schwefel, 100 Th. Quecksilber u. s. w. verbinden.

Aus Vorstehendem folgt, daß die Gewichtsmengen, in welchen sich die Körper mit einander verbinden, in einem gewissen Zahlenverhältnisse zu einander stehen. Da z. B. Wasserstoff sich mit Sauerstoff in dem Verhältniß, wie 1:8 vereinigt, so ist hierdurch das Verbindungsverhältniß zwischen Wasserstoff und Sauerstoff gegeben. Diese Zahlen sind also die Aequivalente beider Körper.

Aequivalenttafel der Elemente.

Da der Wasserstoff das kleinste Aequivalent oder Atomgewicht hat und die Aequivalente vieler anderer Elemente vielfache des Wasserstoffsäquivalentes sind, so hat man in der neueren Zeit bei der Bestimmung der Atomgewichte der Körper das Aequivalent des Wasserstoffs als Einheit angenommen.

Es folgen nun die Aequivalente der am häufigsten vorkommenden Elemente, so wie auch ihre Zeichen, die in der Folge häufig vorkommen werden, in nachstehender Tabelle:

Aluminium	Al	13,7	Natrium	Na	23,2
Antimon	Sb	129	Nickel	Ni	29,6
Arsenik	As	75,2	Phosphor	P	32
Baryum	Ba	68,6	Platin	Pt	98,7
Blei	Pb	103,8	Quecksilber	Hg	100
Bor	B	10,9	Sauerstoff	O	8
Brom	Br	78,4	Schwefel	S	16
Calcium	Ca	20	Selen	Se	40
Chlor	Cl	35,4	Silber	Ag	108
Eisen	Fe	27,2	Silicium	Si	22,2
Gold	Au	199	Stickstoff	N	14
Jod	J	126	Strontium	Sr	44
Kalium	K	39,2	Wasserstoff	H	1
Kobalt	Co	29,6	Wismuth	Bi	106,4

Kohlenstoff	C	6	Zink	Zn	32,2
Kupfer	Cu	31,8	Zinn	Sn	59
Magnesium	Mg	12,7			

Die neben dem Namen des Elementes stehenden Zeichen sind die Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen, daher z. B. Wasserstoff (Hydrogenium) = H, Sauerstoff (Oxygenium) = O, Quecksilber (Hydrargyrium) = Hg. Sind mehrere Elemente mit gleichem Anfangsbuchstaben des lateinischen Namens vorhanden, so setzt man neben den Anfangsbuchstaben noch einen Vokal oder Consonanten, z. B. Kohlenstoff C, Kupfer Cu, Chlor Cl u. s. w.

Gesetz der multiplen Proportionen.

Viele Elemente vereinigen sich nun aber nicht bloß in einem einzigen durch die Aequivalentzahlen angegebenen Verhältnisse; es giebt Elemente, die sich in zwei, drei, vier, selbst fünf Verhältnissen mit einem andern Elemente vereinigen können. Hierbei findet man aber stets, daß die Verhältnißzahl des vermehrten Elementes stets ein Vielfaches (Multiplum) von dem in der vorstehenden Tabelle angegebenen einfachen Aequivalente ist. Man nennt dies das Gesetz der multiplen Proportionen.

Beispiel. Stickstoff verbindet sich mit Sauerstoff in dem Verhältniß der Aequivalente; also 14 Th. Stickstoff erfordern 8 Th. Sauerstoff, diese nun entstehende Verbindung ist das sogenannte Stickstoffoxydul; 14 Th. Stickstoff können sich aber auch mit 2×8, mit 3×8, mit 4×8, ja selbst mit 5×8 Th. Sauerstoff verbinden und neue Körper bilden, von denen der letzte die bekannte Salpetersäure ist.

Gasförmige Körper verbinden sich ebenfalls nur in bestimmten und einfachen Verhältnissen ihren Volumen. Das Product dieser Verbindung zeigt in Bezug auf das Volumen ein sehr einfaches Verhältniß zu dem seiner Bestandtheile.

So verbinden sich mit einander

2 Vol.	Wasserstoff	mit	1 Vol.	Sauerstoff	zu	2 Vol.	Wassergas;
3 =	Wasserstoff	=	1 =	Stickstoff	=	2 =	Ammoniakgas;
1 =	Chlor	=	1 =	Wasserstoff	=	2 =	Salzsäuregas;
1 =	Stickstoff	=	1 =	Sauerstoff	=	2 =	Stickstoffoxydgas;
1 =	Quecksilbergas	=	1 =	Chlor	=	1 =	Quecksilberchlorid.

Bei sehr vielen Verbindungen von Gasen findet demnach Verdichtung (Contraction) statt.

Derjenige Theil der Chemie, welcher die Bestimmung der Mischungsgewichte oder Aequivalente und die Zusammensetzungsformeln zum Gegenstand hat, führt den Namen Stöchiometrie, chemische Meßkunde. Stöchiometrie oder chemische Meßkunde.

Was man unter dem Mischungsgewicht eines einfachen Körpers versteht, haben wir nun gesehen; unter dem Mischungsgewicht eines zusammengesetzten Körpers versteht man daher natürlicherweise die Summe der Mischungsgewichte seiner Bestandtheile. Die Kohlensäure besteht z. B. aus einem Aequivalent Kohlenstoff $= 6$ und 2 Aequivalent Sauerstoff $= (2 \times 8)\ 16$, das Aequivalent der Kohlensäure ist demnach $(6 + 16) = 22$. — Ein Ausdruck nun, welcher die Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers anzeigt, wird eine chemische Formel oder stöchiometrische Formel genannt. So würde die Formel der Kohlensäure sein $C + 2\,O$ oder nach der gewöhnlichen Schreibart CO_2. Chemische Formeln.

Besteht ein Körper aus verschiedenen näheren Bestandtheilen wie z. B. der schon oben erwähnte Kupfervitriol (Kupferoxyd, Schwefelsäure und fünf Aequivalenten Wasser), so schreibt man seine Formel, daß man die näheren Bestandtheile durch ein Komma trennt oder durch das + Zeichen verbindet, also entweder

$$CuO,\ SO_3,\ 5\,HO$$

oder $$CuO + SO_3 + 5\,HO.$$

Zusammengesetzte Körper, in welchen ein Element als Doppeläquivalent enthalten ist, drückt man so aus, daß man das Zeichen des als Doppeläquivalent vorhandenen Elements horizontal durchstreicht.

Beispiel. Thonerde ist zusammengesetzt aus 2 Aeq. Aluminium und 3 Aeq. Sauerstoff, daher ~~At~~ O_3.

Eisenoxyd besteht ebenfalls aus 2 Aeq. Eisen und 3 Aeq. Sauerstoff, daher ~~Fe~~ O_3. Da der Sauerstoff ungemein häufig in Verbindungen vorkommt, so bezeichnet man gewöhnlich die Anzahl der Sauerstoffäquivalente durch eben so viel Punkte, welche man über das andere mit dem Sauerstoff verbundene Element setzt; die obenerwähnten Formeln der Kohlensäure, des Kupfervitriols, die Thonerde und des Eisenoxydes würden daher so ausgedrückt werden:

$$\ddot{\mathrm{C}};\ \dot{\mathrm{Cu}}\ \dddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\mathrm{H}};\ \dddot{\overline{\mathrm{At}}}\ \text{und}\ \dddot{\overline{\mathrm{Fc}}}.$$

Ebenso bezeichnet man die Schwefelsäureäquivalente zuweilen mit dem Zeichen ', das man über das andere Element setzt, so bedeutet z. B. $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{K}}$ eine Verbindung von einem Aeq. Kalium mit drei Aeq. Schwefel.

Empirische und rationelle Formeln.

Chemische Formeln, welche man durch die Analyse eines zusammengesetzten Körpers erhält, sind der Ausdruck des Versuches. Hätte man z. B. den Kupfervitriol analysirt und gefunden, daß derselbe aus 1 Aeq. Kupfer, 1 Aeq. Schwefel, 1 Aeq. Wasserstoff und 9 Aeq. Sauerstoff besteht, so könnte man mit Recht seine Formel ausdrücken:

$$\mathrm{Cu} + \mathrm{S} + \mathrm{H} + 9\mathrm{O}.$$

Da aber diese Formel nichts als der Ausdruck des Versuches ist und sich damit eine Vorstellung über die nähern Bestandtheile der Verbindung nicht verknüpfen läßt, so wird eine solche Formel eine empirische genannt. Drückt man aber die Formel so aus,

daß man aus ihr sogleich ersieht, daß der Körper aus Schwefelsäure, Kupferoxyd und Wasser besteht, also

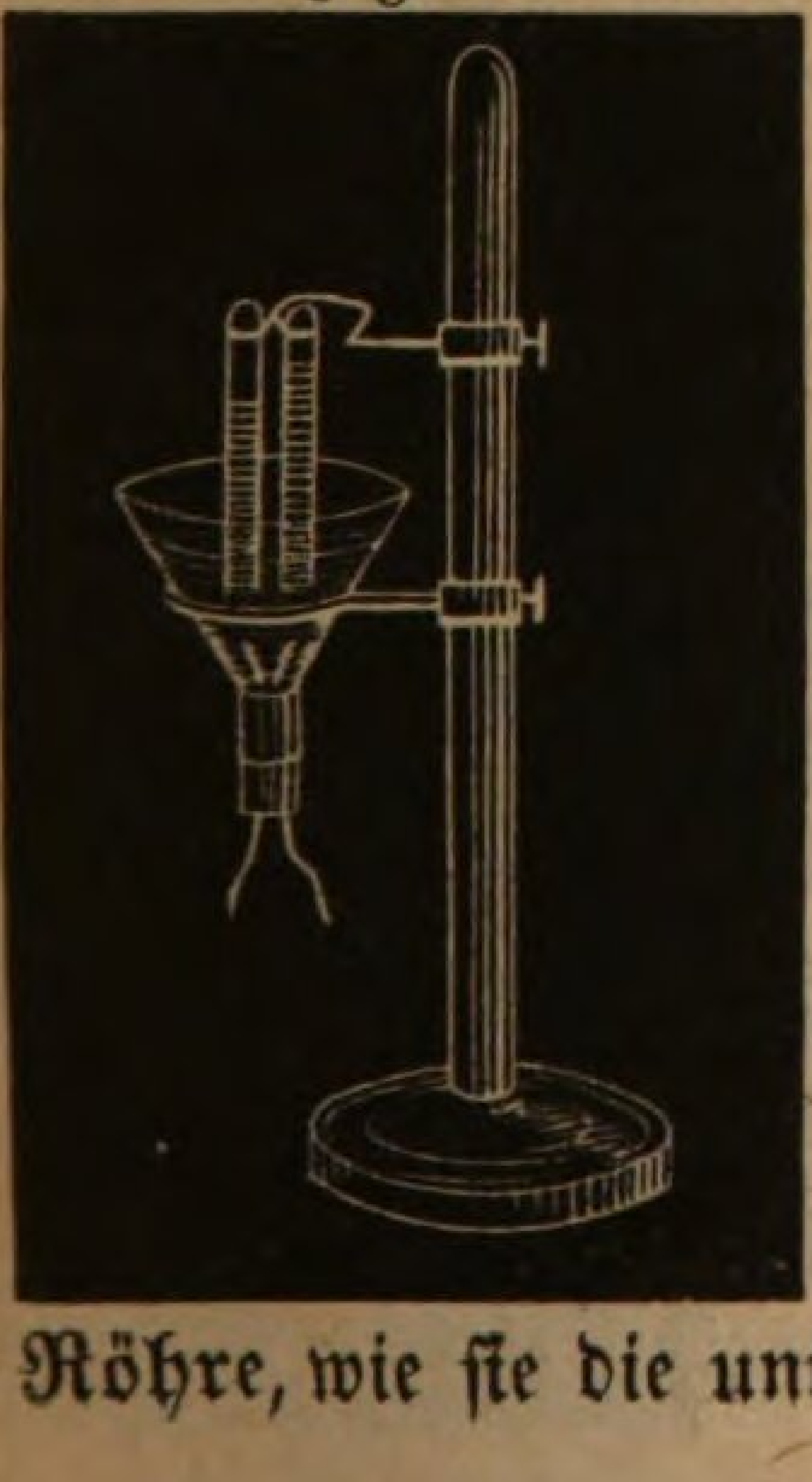
$$Cu\,O,\ SO_3 + 5\,HO,$$

so nennt man diese Formel eine rationelle.

Electrochemische Theorie.

Die Physik lehrt uns, daß bei der Vereinigung ungleichartiger Electricitäten Licht- und Wärmeentwickelung stattfindet; in Folge dessen glaubte man, daß auch die oft zu bemerkende Feuerscheinung bei chemischer Verbindung ungleichartiger Körper aus einer Ausgleichung des entgegengesetzt electrischen Zustandes erklärt werden könne. Man schrieb deßhalb die Anziehung der sich mit einander verbindenden ungleichartigen Körper, entgegengesetzt electrischen Zuständen zu, welche sich auch durch die Zersetzung schon zu erkennen giebt, indem ein Bestandtheil nach dem positiven Pole (+ Pole), und der andere nach dem negativen (— Pole) hingezogen wird. Aber ebenso wie man einen Körper in seine Bestandtheile zerlegen und aus den Bestandtheilen häufig wieder den vorigen Körper bilden kann, läßt sich durch Electricität ein Körper in seine Bestandtheile trennen; durch die Electricität lassen sich aber auch die Bestandtheile wieder vereinigen.

Fig. 1.



Beispiel. Wasser besteht aus gleichen Aequivalenten Sauerstoff und Wasserstoff, zersetzen wir Wasser vermittelst der galvanischen Säule, so entwickeln sich an beiden Polen der Drähte Gase, die, wenn sie getrennt aufgefangen werden, verschiedene Volumen zeigen; das Volumen des einen Gases ist genau das Doppelte von dem Volumen des andern Gases. Das große Volumen ist Wasserstoff, das kleinere Sauerstoff. Vereinigen wir nun beide Gase in eine Röhre, wie sie die unter Fig. 2. beifolgende Abbildung zeigt, welche

Fig. 2.



ein sogenanntes Eudiometer vorstellt, unter Wasser, und lassen durch das Gasgemenge den electrischen Funken schlagen, so werden durch dieselbe Kraft, welche das Wasser zerlegte, beide Bestandtheile wieder zu Wasser vereinigt werden.

In Bezug auf die electrochemische Theorie muß noch erwähnt werden, daß sich Körper um so leichter verbinden, je größer die Menge der in ihnen enthaltenen entgegengesetzten Electricität ist.

Electropositive und electronegative Körper.

Diejenigen Körper, welche beim Zersetzen durch die galvanische Säule sich am positiven Pole ansammeln, sind electronegative, weil bekanntlich ungleichnamige Electricitäten sich anziehen und gleichnamige sich abstoßen, die am negativen Pole sich ansammelnden sind sie electropositiven Bestandtheile.

Wenn zwei electronegative Körper sich verbinden, so verhält sich derjenige, welcher am wenigsten electronegativ ist, zu dem anderen electropositiv.

Folgende Tabelle zeigt die Körper nach ihrem electrochemischen Verhalten; sie beginnt mit dem am meisten electronegativen und endigt mit dem am meisten electropositiven. Jeder Körper dieser Reihe verhält sich zu dem folgenden electronegativ und zu jedem vorstehenden electropositiv.

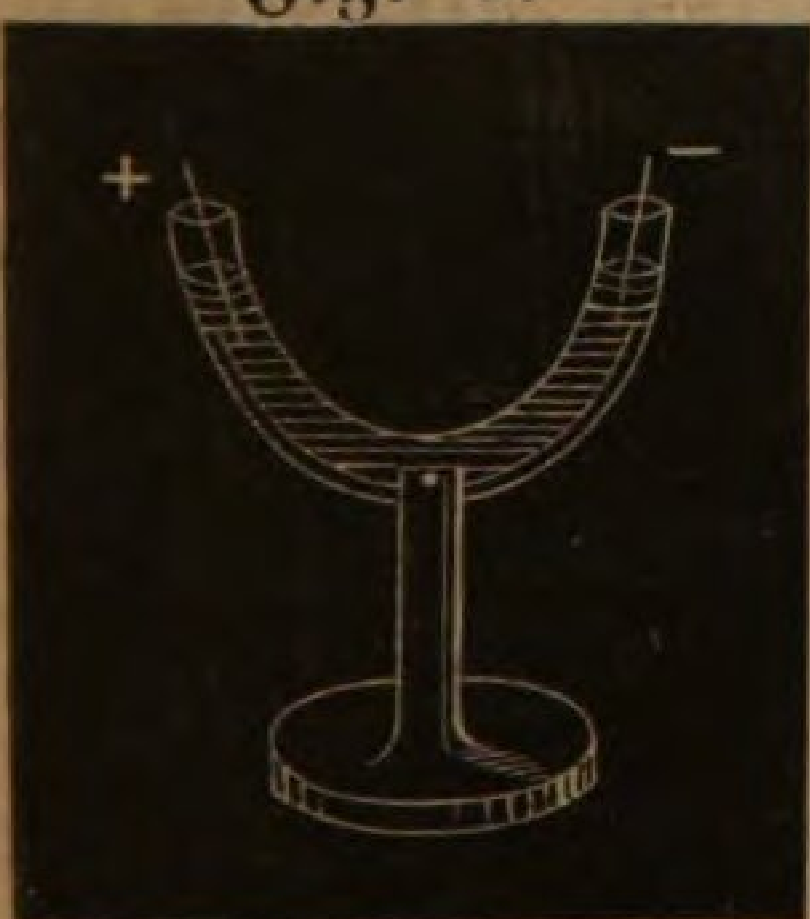
—	Sauerstoff	Quecksilber
	Fluor	Silber
	Chlor	Kupfer
	Brom	Wismuth
	Jod	Zinn
	Schwefel	Blei
	Stickstoff	Kobalt
	Phosphor	Nickel
	Arsenik	Eisen

Bor	Zink
Kohlenstoff	Aluminium
Antimon	Calcium
Silicium	Strontium
Wasserstoff	Barium
Gold	Natrium
Platin	Kalium +.

Das electrolytische Gesetz.

Der Physiker Faraday hat ein Gesetz aufgestellt, nach welchem chemische Verbindungen, die sich entweder im geschmolzenen oder vermittelst eines Auflösungsmittels im tropfbarflüssigen Zustand befinden, durch Electricität dergestalt zersetzt werden, daß sich der eine Bestandtheil an der Eintrittsstelle des electrischen Stromes in die Flüssigkeit, der andere Bestandtheil an der Austrittsstelle des electrischen Stromes befindet. Man sieht, daß dieses Gesetz dasselbe ausdrückt, was in dem vorigen Abschnitt über Electrochemie gesagt wurde. Nur ist die von Faraday angewendete Nomenklatur eine andere. Da dieselbe jetzt in den meisten Lehrbüchern der Physik und Chemie Anwendung gefunden hat, so wird sie hier kurz erwähnt werden. Die Zerlegung eines Stoffes durch strömende Electricität wird Electrolyse genannt; derjenige Körper, welcher durch Electricität zerlegt werden kann, heißt ein Electrolyt; die Stellen des Ein- und Austrittes die Electroden und zwar die Eintrittsstelle oder der positive Pol die Anode und die Austrittsstelle oder der negative Pol die Kathode. Die Bestandtheile des durch Electricität zersetzten Körpers nennt man die Jonen, den an der Anode ausgeschiedenen Bestandtheil das Anion und den an der Kathode auftretenden Körper das Kation.

Fig. 3.



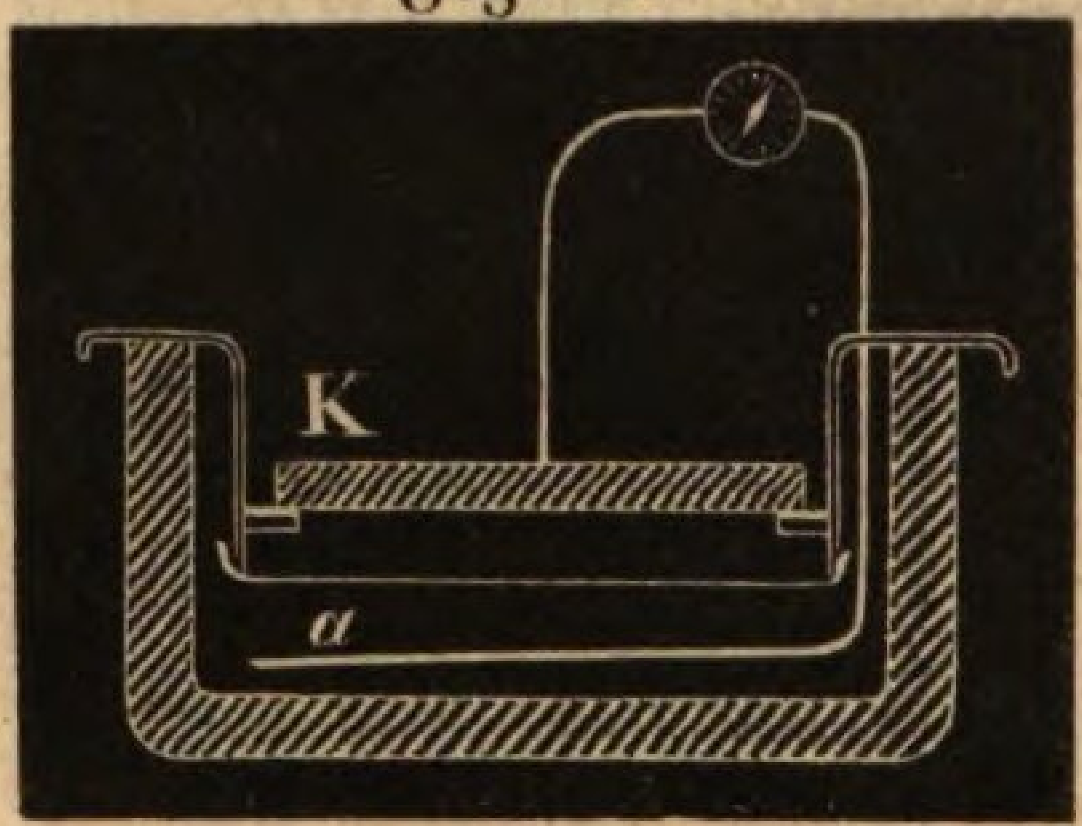
Zersetzung von Körpern durch Galvanismus.

Wenn wir eine Verbindung z. B. Glaubersalz (schwefelsaures Natron) in Wasser lösen und die Lösung mit den Polen einer

galvanischen Batterie in Verbindung setzen, so werden die Bestandtheile so getrennt, daß sich als Anion Schwefelsäure, als Kation Natron ausscheidet. Daß dies so geschieht, können wir vermittelst beistehendes Apparates nachweisen, in welchem wir etwas Glaubersalz gelöst haben und welche Lösung durch etwas Veilchensyrup blau gefärbt worden ist. Veilchensyrup hat die Eigenschaft, sich durch eine Säure roth und durch eine Base, wie das Kali, grün zu färben. Derjenige Schenkel nun der Röhre, in welcher sich die Säure ausscheidet, wird nun roth und der andere, welcher das Kali enthält, grün gefärbt erscheinen.

Galvanoplastik.

Fig. 4.



Weil meistentheils das Wasser das gewöhnliche Auflösungsmittel der Körper ist, so treten häufig seine Bestandtheile bei der Electrolyse mit ins Spiel und veranlassen secundäre Erscheinungen. So giebt z. B. Kupfervitriol (schwefelsaures Kupferoxyd) bestehend aus Kupfer, Schwefelsäure und Sauerstoff, an der Anode Sauerstoffgas und an der Kathode metallisches Kupfer, das folgendermaßen entstanden ist. Das Wasser wird zersetzt und ebenso auch das schwefelsaure Kupferoxyd. Der Sauerstoff des Wassers wird frei und scheidet sich an der Anode (am + Pole) ab, der Wasserstoff des Wassers aber entzieht dem Kupferoxyd den Sauerstoff und bildet mit demselben Wasser, während das Kupfer metallisch ausgeschieden werden muß. Wenn aus der Kupfervitriolauflösung das Kupfer durch einen nicht zu stark wirkenden Strom ausgeschieden wurde, so legt es sich an der Kathode (am — Pole) in zusammenhängenden Formen. Nimmt man nun als wirksamen Theil der Kathode eine Münze, eine gravirte Kupferplatte, einen mit Graphit oder Silber leitend gemachten Gipsabguß, so schlägt sich das Kupfer darauf nieder und bildet einen

genauen Abdruck des Originals. Der freiwerdende Sauerstoff verbindet sich mit dem an der Anode (dem + Pole) befindlichen Zink, das als Leiter dient, zu Zinkoxyd, das sich mit Schwefelsäure wiederum zu schwefelsaurem Zinkoxyd verbindet. Auf diesem Vorgange beruht die Galvanoplastik.

Zur Verfertigung von Kupferplatten läßt sich beistehend verzeichneter Apparat benutzen. In einem Trog von Holz, der am besten mit Harz ausgegossen ist, befindet sich die Platte a, auf welcher Kupfer niedergeschlagen werden soll. Ueber derselben ist auf passende Weise ein Holzrahmen angebracht, der an seiner untern Seite mit einer Blase oder mit einer eingekitteten porösen Thonplatte, einem sogenannten Diaphragma, verschlossen ist. Unmittelbar über diesen Rahmen befindet sich die Zinkplatte, die mittelst eines Bleistreifens mit der Kupferplatte verbunden ist. In den Trog gießt man eine kaltgesättigte Kupfervitriollösung, die man durch Hineinlegen einiger Stückchen Kupfervitriol immer gesättigt erhält. In den inneren Theil des Rahmen bringt man eine concentrirte Lösung von Zinkvitriol. Für jedes Aequivalent Kupfer = 31,8, welches gefällt wird, löst sich ein Aequivalent Zink = 33,0 auf.

Wendet man anstatt des Kupfervitriols passende Gold-, Silber- und Platinverbindungen an, so läßt sich auch auf galvanischem Wege Vergolden, Versilbern und Platiniren.

Ein anderes sehr schönes Beispiel von Zersetzung zusammengesetzter Körper zeigt uns die Metallochromie, bei welcher kein einfacher Körper, sondern ein Oxyd in zusammenhängender Form abgeschieden wird. Metallochromie.

Wenn man in eine ganz gesättigte Auflösung von Bleioxyd in Aetzkali eine Platte bringt, die mit der Anode einer galvanischen Batterie in Verbindung steht, während ihr gegenüber eine Platinplatte als Kathode dient, so wird auf der Platte ein Bleioxyd (Superoxyd) abgelagert werden, und die Farbe wird sich mit

der Dicke der Schicht ändern; ist die erlangte Wirkung erreicht, so muß der Körper sogleich aus der Flüssigkeit genommen und abgewaschen werden. Hält man die Spitze ruhig über eine Stelle, so entstehen um dieselbe herum die bekannten Nobili'schen Farbenringe Um diese zu vermeiden, muß man die Electrode in fortwährender Bewegung und in einer gewissen Entfernung von der Oberfläche des Körpers halten.

Ueber die Eigenschaften der Körper.

Jeder Körper wird durch seine Eigenschaften unterschieden, welche entweder physikalisch oder chemisch sein können, zu den wichtigsten der physikalischen Eigenschaften der Körper gehört die Form und das specifische Gewicht.

Die chemischen Eigenschaften setzen chemische Reactionen voraus und in deren Folge eine Veränderung des dem Versuch unterworfenen Körpers. So ist z. B. die Flamme des brennenden Schwefels blau und die sich dabei entwickelnden Dämpfe riechen erstickend; obgleich man nun an diesen Eigenschaften den Schwefel erkennen kann, so gehören dieselben doch keineswegs dem Schwefel, sondern Verbindungen an. Die chemischen Eigenschaften eines Körpers können daher erst dann wahrgenommen werden, wenn dieser Körper mit anderen in Berührung kommt.

Ueber die Gestalt oder Form der Körper.

Aggregatzustände.

Wie schon oben erwähnt wurde, werden alle Körper durch die Cohäsionskraft zusammengehalten; dieser Kraft ist eine andere Kraft, die Expansionskraft entgegengesetzt; auf den Verhältnissen, nach welchen die eine oder die andere Kraft vorherrschend ist, beruht die verschiedene Festigkeit der Körper. Bei vorherrschender Cohäsionskraft sind die Körper fest oder starr; nach den verschiedenen Abstufungen dieses Zustandes werden sie hart oder weich genannt. Wird hingegen die Expansionskraft vorherrschend, so erscheinen die Körper tropfbarflüssig, wie

das Wasser, und bei noch größerer Aufhebung der Cohäsionskraft elastisch flüssig oder gasförmig, wie die Luft. Diese drei Zustände der Körper werden die Aggregatzustände oder die Aggregationsformen genannt.

Krystallisirt und amorph.

Wenn tropfbarflüssige oder gasförmige Körper in den festen Zustand übergehen, so kann der neugebildete feste Körper entweder eine ganz regelmäßige Form zeigen, welche von ebenen, unter bestimmten Winkeln gegen einander geneigten Flächen begränzt ist, in welchem Falle der Körper krystallisirt genannt wird, oder er zeigt keine Spur von Krystallisation; in letzterem Falle nennt man ihn amorph oder gestaltlos.

Von den Krystallen.

Krystallographie.

Unter einem Krystall verstehe man in der Chemie eben so wie in der Mineralogie einen Körper, der regelmäßige Begrenzung durch ebene Flächen besitzt. Die Kraft, welche diese Form erzeugt, heißt die Krystallisationskraft.

Man betrachtet die Krystalle als Individuen der unorganischen Natur, ebenso wie es mit den Gestalten der Pflanzen und Thiere in der organischen Welt der Fall ist.

Diejenige Lehre, die sich mit den räumlichen Verhältnissen der einzelnen Individuen befaßt, wird Krystallographie genannt.

Die Krystalle werden begrenzt von Ebenen oder Flächen, die drei-, vier-, fünf-, sechs- oder mehrseitig sein können. Durch die Vereinigung zweier Ebenen entsteht eine Kante, welche also die Grenzen der Fläche bildet. Durch Zusammentreten von drei oder mehr Flächen in einem Punkte entsteht eine Ecke, sie ist demnach als Grenze der Kanten zu betrachten.

Unter Axen versteht man bei einem Krystall die geraden Linien, welche man sich von einer Ecke oder von der Mitte einer Fläche oder Kante durch den Krystall, nach den gegenüberstehenden

gleichnamigen Theilen gezogen denkt. In dem Mittelpunkt des Krystalles scheiden sich sämmtliche Axen unter rechten oder schiefen Winkeln; darauf, sowie auf der verschiedenen Länge der Axen, beruht die Aufstellung der verschiedenen Krystallsysteme. Die eine Axe des Krystalles, gewöhnlich die längste, heißt die Hauptaxe, die andern Axen werden Queraxen genannt.

Krystallsystem.

Alle Krystallformen lassen sich auf sechs Haupt- oder Grundgestalten zurückführen; sämmtliche aus einer Grundgestalt ableitbaren Gestalten bilden ein Krystalsystem.

Man kennt deren sechs. Sie sind:

1) das reguläre oder tesserale System;
2) das Hexagonalsystem;
3) das Tetragonalsystem;
4) das monoklinoedrische System;
5) das triklinoedrische System;
6) das rhombische System.

Das reguläre oder tesserale System hat drei Axen; alle drei Axen stehen bei gleicher Länge rechtwinklich auf einander.

In dieses System gehören das reguläre Octaeder Fig. 5., der Würfel Fig. 6., und das Rhombendodekaeder Fig. 7. In der beigefügten Abbildung (Fig. 5.) sind die Axen des regulären Systems abgebildet.

Fig. 5.

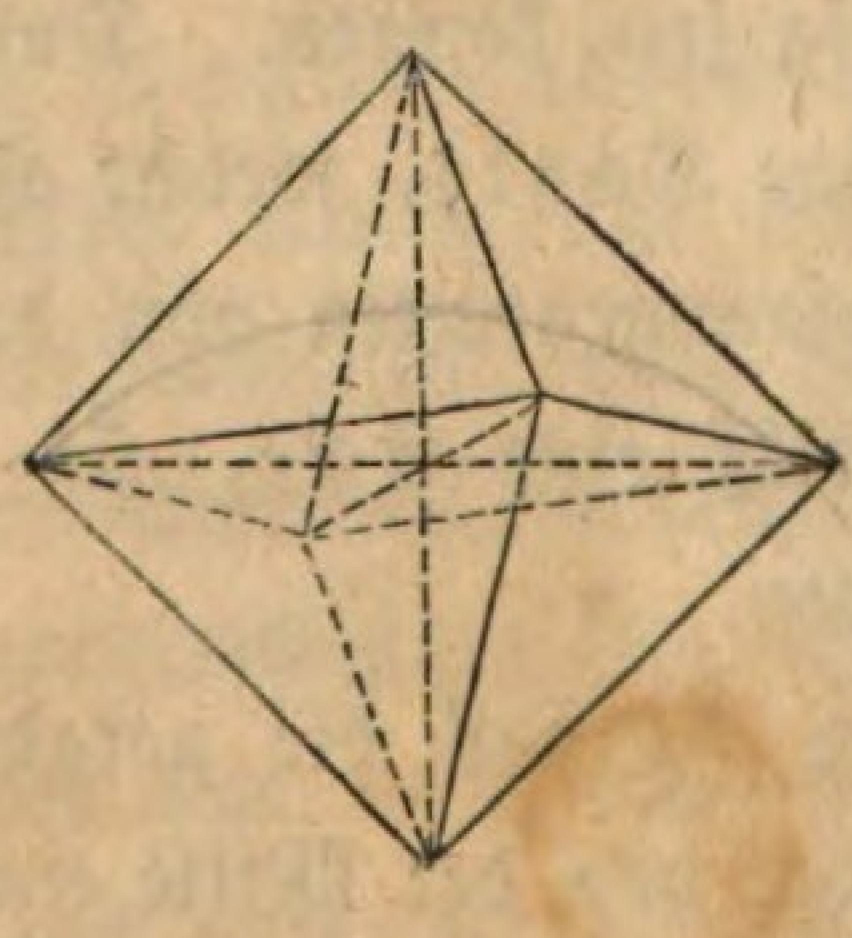


Fig. 6.

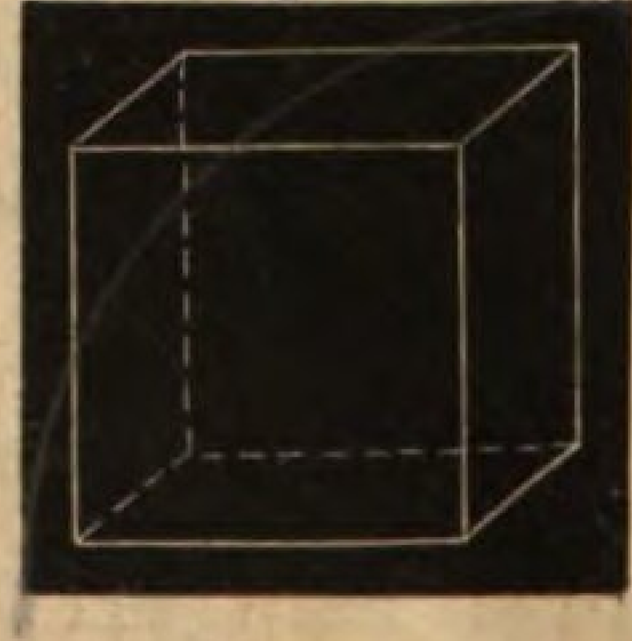
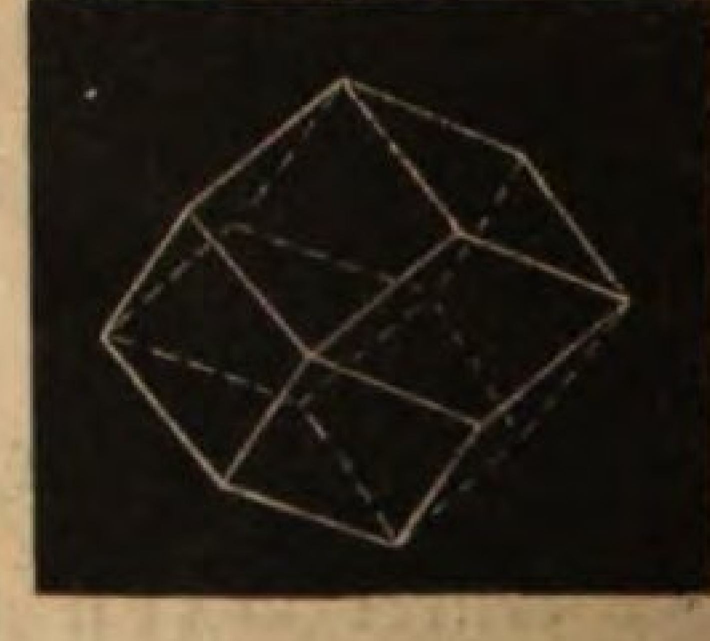


Fig. 7.



Das Hexagonalsystem hat vier Axen, drei derselben

schneiden sich in einer Ebene unter Winkeln von 60° und sind gleich, während die vierte ungleich senkrecht auf den andern steht.

Fig. 8.

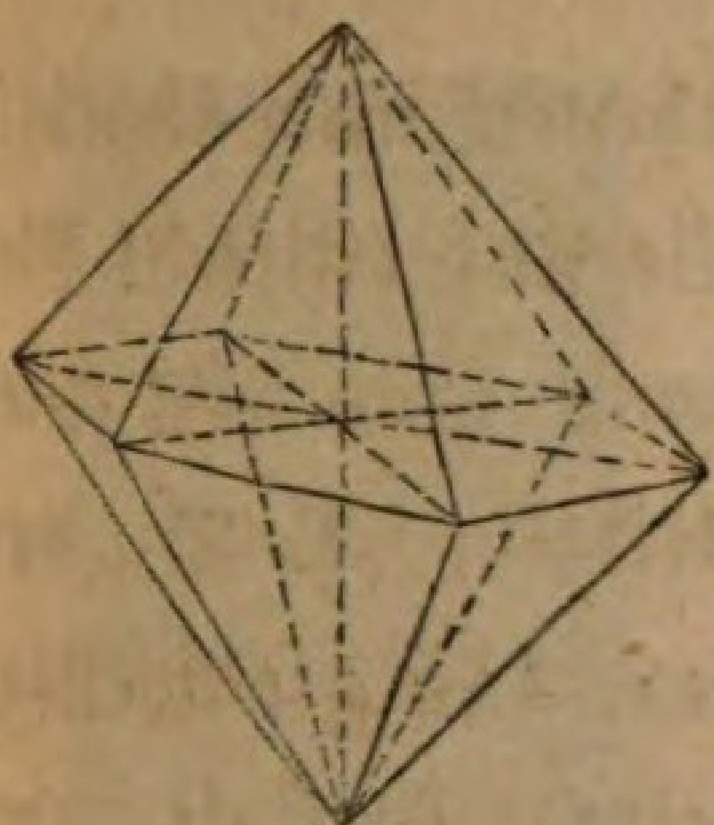
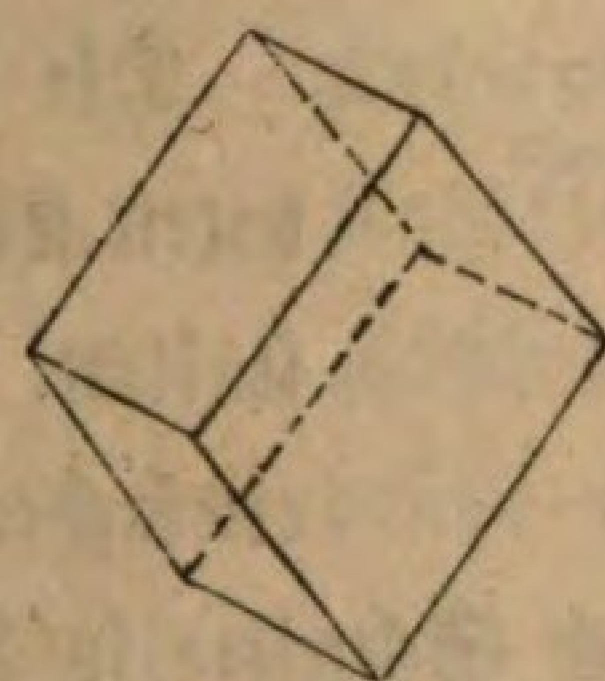


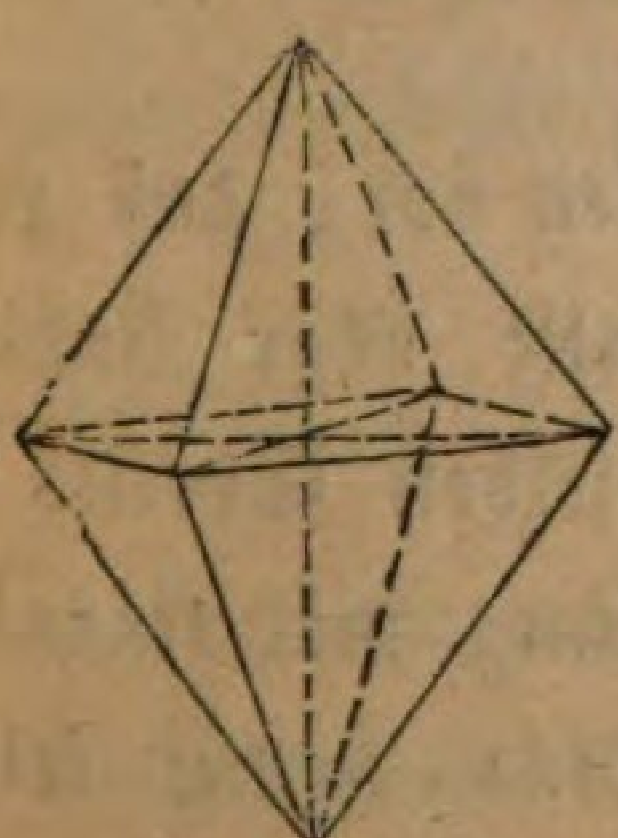
Fig. 9.



Zu diesem System gehören die sechsseitige Säule Fig. 8 und das Rhomboeder Fig. 9.

Das Tetragonalsystem hat drei Axen. Zwei Axen sind gleich, die dritte kleiner oder größer; sie stehen senkrecht auf einander.

Fig. 10.



Hierher gehört das quadratische Octaeder und die gerade quadratische Säule.

Das monoklinoedrische System hat drei Axen. Die Axen bilden nicht lauter rechte, wenigstens einen schiefen Winkel; auch sind sie ungleich.

Die schiefe rectanguläre Säule Fig. 11.

Fig. 11.

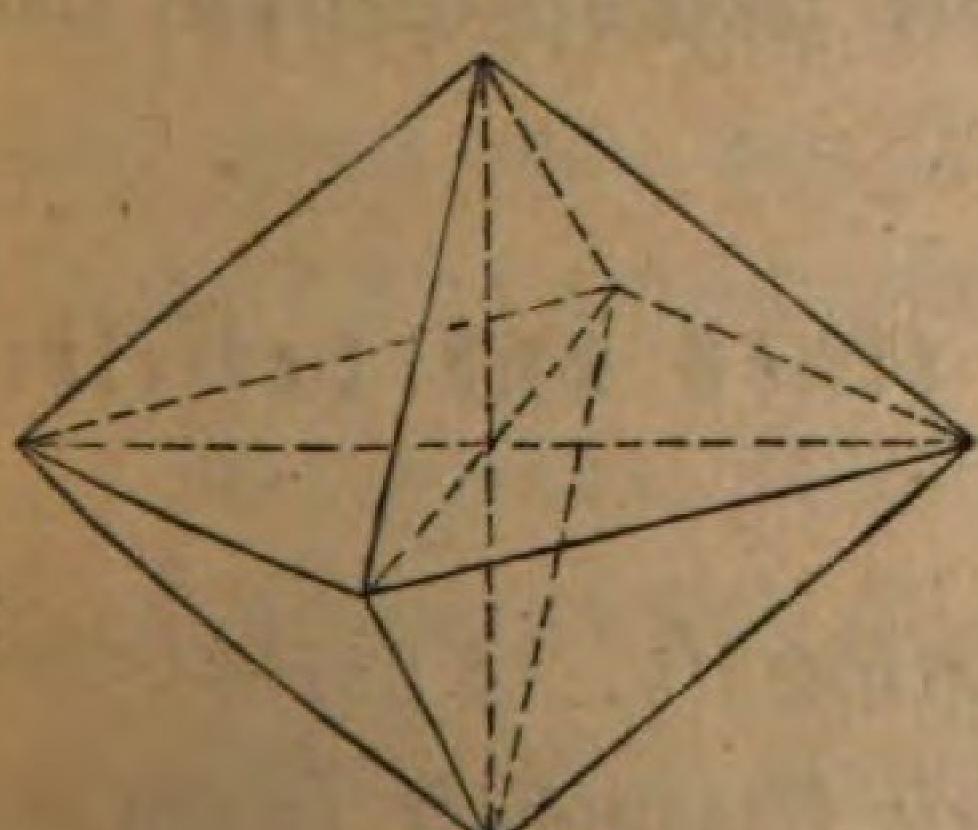
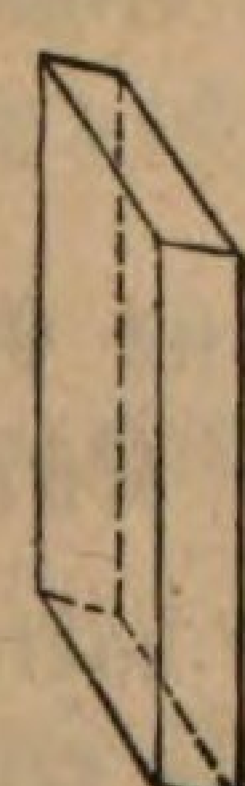


Fig. 12.



und die schiefe rhombische Säule Fig. 12. sind Beispiele dieses Systemes.

Das triklinoedrische System hat drei Axen. Keine

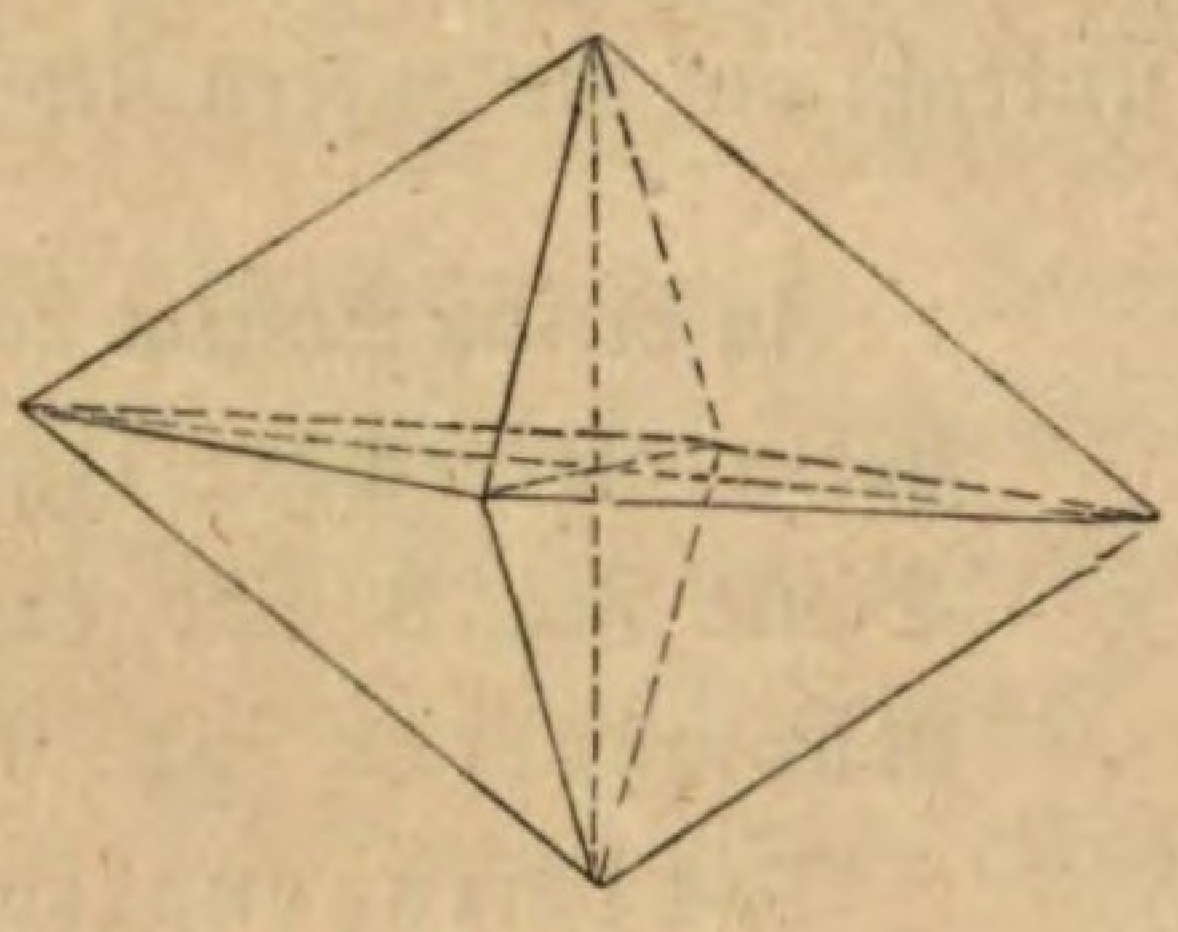
Fig. 13.



Axe steht senkrecht auf den andern. Die schiefe rhomboidische Säule Fig. 13. zeigt ein Beispiel dieses Systems.

Das rhombische System hat drei ungleiche Axen, die senkrecht auf einander stehen.

Fig. 14.

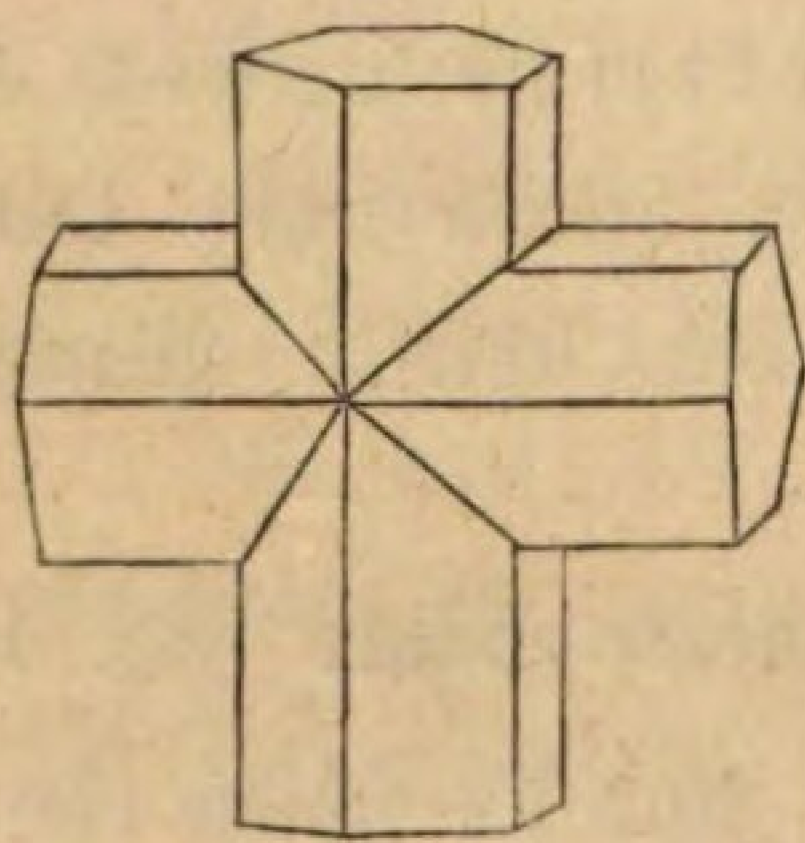


Zu diesem Systeme gehört das rhombische Octaeder Fig. 14.

Die erwähnten und abgebildeten Krystalle sind einfache Gestalten. Nimmt man von einer einfachen Gestalt, z. B. von

Combination. einem Würfel die Ecke durch Schnitte so hinweg, daß gleichseitige Dreiecke entstehen, so hat man eine zusammengesetzte Gestalt, eine Combination, welche in dem erwähnten Falle eine Combination des Würfels mit dem Octaeder sein würde.

Fig. 15.



Zwillingskrystall. Es kommt zuweilen vor, daß zwei gleichgestaltete Krystalle oder Individuen einer und derselben Species in nicht paralleler Stellung mit einander verwachsen sind. Man nennt solche Krystalle Zwillingskrystalle. Die beigefügte Figur zeigt ein Beispiel eines solchen.

Ueber die verschiedene Gestalt eines und desselben Körpers.

Polymorphismus. Verschiedene Körper haben die Eigenschaft, in verschiedenen Krystallformen auftreten zu können; diese Eigenschaft nennt man Dimorphismus, Trimorphismus oder Polymorphismus, jenachdem die Körper in zwei, drei oder mehreren Formen vorkommen können. Diese Formen kommen z. B. vor, bei dem kohlensauren Kalk, der in Rhomboedern krystallisirt als Kalkspach, in sechsseitigen Säulen als Arragonit und dann amorph als Kreide vorkommen kann. Bezieht sich diese Eigenschaft auf einfache Körper, so bezeichnet man sie mit Namen Allotropis-

mus und nennt solche Zustände allotropische. Solche Körper sind z. B. der Schwefel, der in rhombischen Octaedern (Fig. 16) und schiefen rhombischen Säulen (Fig. 17) krystallisirt. Ein anderes Beispiel von Allotropismus bietet der

Fig. 16.



Fig. 17.



Kohlenstoff dar, der amorph als Kohle, krystallisirt als Diamant und als Graphit vorkommt. Der allotropische Zustand bezieht sich indeß nicht nur auf verschiedene Form eines und desselben Körpers, sondern auch auf verschiedene Beschaffenheit, und ist eigentlich für Elemente das, was die Isomerie für zusammengesetzte Körper ist.

Ueber gleiche Gestalt verschiedener Körper.

Gewisse zusammengesetzte Körper haben die Eigenschaft, bei analoger Zusammensetzung gleiche Krystallform zu besitzen, und sich in Verbindungen ganz oder nur theilweise vertreten zu können, ohne die Form der Verbindung zu ändern. Diese Eigenschaft nennt man den Isomorphismus, und solche Körper isomorphe (gleichgestaltige). Isomorphismus

Beispiel. Alaun besteht aus schwefelsaurem Kali, schwefelsaurer Thonerde und Wasser ($Al_2O_3 + 3\,SO_3, KO, SO_3 + 24\,HO$) nnd krystallisirt in regulären Octaedern. Nun sind aber Eisenoxyd ($Fe_2\,O_3$), Manganoxyd ($Mn_2\,O_3$), Chromoxyd ($Cr_3\,O_3$) mit der Thonerde isomorph; wir können deßhalb die Thonerde in dem Alaun ersetzen durch Eisenoxyd, Manganoxyd oder Chromoxyd, und die Verbindung wird immer Alaun und in ihrer ursprünglichen Krystallform bleiben, nur mit dem Unterschiede, daß wir dann keinen Thonerdealaun, sondern Eisen-, Mangan- oder Chromalaun haben.

Ueber gleiche Zusammensetzung verschiedener Körper.

Isomerie. Es giebt Körper, die bei ganz gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften haben, solche Körper nennt man isomere. Besonders die organische Welt bietet uns sehr häufig Beispiele von Isomerie dar, so bestehen z. B. der gewöhnliche Zucker und das Stärkemehl, beide aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, in gleichen Gewichtsverhältnissen (C_{12} H_{10} O_{10}); niemand wird aber läugnen, daß beide Körper ganz verschiedene Eigenschaften haben. Körper, die gleiche Zusammensetzung, aber verschiedenes Aequivalent haben, heißen polymer; Verbindungen, von denen die eine:

Polymerie. aus einem Aeq. Kohlenstoff und einem Aequiv. Sauerstoff und die anderen aus

sieben Aequiv. Kohlenstoff und sieben Aequiv. Sauerstoff besteht

würden polymer genannt werden müssen, da beide gleiche procentische Zusammensetzung, aber verschiedene Eigenschaften und verschiedenes Aequivalent haben; denn während das Aequivalent der ersteren $[(C = 6) + (O = 8)] = 14$ ist, beträgt das Aequivalent der zweiten $14 \times 7 = 98$.

Metamerie. Es giebt aber auch Körper, die gleiche procentische Zusammensetzung, gleiches Aequivalent und verschiedene Eigenschaften haben, sich jedoch von den isomeren Körpern dadurch unterscheiden, daß ihre Bestandtheile augenscheinlich verschiedenartig gruppirt sind. Man nennt solche Körper metamere.

Beispiel. Drei verschiedene Körper mögen die gleiche Zusammensetzung

$$C_6 \ H_6 \ O_4$$

haben; dieser Formel zufolge haben beide auch gleiches Aequiva=

lent; nun sind aber die Elemente dieser drei Körper so verbunden, daß

in dem ersten: $C_4\ H_5\ O + C_2\ H\ O_3 = C_6\ H_6\ O_4$;
in dem zweiten: $C_2\ H_3\ O + C_4\ H_3\ O_3 = C_6\ H_6\ O_4$;
in dem dritten: $C_6\ H_5\ O_3 + H\ O = C_6\ H_6\ O_4$.

Die Interpretation dieser Formeln wird in dem zweiten Theil dieses Werkchens, das von den organischen Verbindungen handelt, erfolgen.

Ueber das specifische Gewicht der Körper.

Um das Gewicht eines Körpers zu erfahren, bedienen wir uns des bekannten Instrumentes der Wage. Es ist gebräuchlich, das Gewicht nach dem neuen französischen Grammgewicht anzugeben, bei welchem der Gramm als Einheit angenommen ist. Ueber das Grammgewicht.

Die Eintheilung dieses Gewichts ist folgende:

1 Gramm = 10 Decigrammen = 100 Centigrammen = 1000 Milligrammen.

1 Kilogr. = 10 Hectogrammen = 100 Decagrammen = 1000 Grammen.

(Ein Gramm ist gleich einem Kubikcentimeter Wasser bei + 4°, d. h. bei der Temperatur, bei welcher das Wasser seine größte Dichtigkeit hat.)

Das Gewicht eines Körpers, das uns die Wage angiebt, heißt sein absolutes Gewicht. Die Zahl aber, welche uns lehrt, um wie viel mal ein Körper schwerer oder leichter, als ein gleiches Volumen Wasser ist, heißt sein specifisches Gewicht.

Beispiel. Sagt man, das Quecksilber habe ein specifisches Gewicht von 13.5, so heißt das mit andern Worten, ein Maaß voll Quecksilber wiegt dreizehn und ein halb mal so viel, als dasselbe Maaß voll Wasser. Ein Glas, das genau 1 Pfund

Wasser faßt, wird erst durch $13^1/_2$ Pfund Quecksilber angefüllt werden.

Um das specifische Gewicht eines Körpers zu erfahren, braucht man daher nur zu wissen, das Wievielfache das Gewicht dieses Körpers, das vom Gewicht eines gleichen Volumens Wasser ist. Weiß man z. B. daß ein Stück Zinn an der Luft 70 Gramm und ein gleiches Volumen Wasser 10 Gramme wiege, so hat man das specifische Gewicht des Zinnes, wenn man $\frac{70}{10}$ dividirt, was die Zahl sieben giebt. Man ist darüber übereingekommen, bei festen und flüssigen Körpern das specifische Gewicht des Wassers und bei luft- oder gasförmigen Körpern das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft als Einheit anzunehmen.

Das specifische Gewicht von Flüssigkeiten zu ermitteln.

Dazu nimmt man ein gläsernes Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpfel, wiegt dasselbe vorher leer, dann mit Wasser angefüllt und zuletzt mit der Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht man bestimmen will; nehmen wir nun z. B. an, wir hätten das specifische Gewicht der Schwefelsäure bestimmen wollen, und es hätte gewogen

das leere Fläschchen	56,916 Gramme,
das Fläschchen voll Wasser	84,066 Gramme,

so würde das Gewicht des Wassers sein:

$$(84{,}066 \text{ minus } 56{,}916) = 27{,}150 \text{ als Einheit.}$$

Das mit Schwefelsäure angefüllte Fläschchen hätte gewogen: 107,142 Gramme, so wäre das Gewicht der Schwefelsäure:

$$(107{,}142 \text{ minus } 56{,}816) = 50{,}226 = 1{,}85;$$

worin wir das Gewicht des Wassers als Einheit annehmen, denn $\frac{50{,}226}{27{,}150} = 1{,}85.$

Das specifische Gewicht von festen Körpern zu ermitteln.

Die hierzu angewendete Methode gründet sich auf das Princip, daß ein in Wasser getauchter Körper ein dem seinigen gleiches Volumen Wasser verdrängt. Wägen wir also einen Körper in der Luft, wägen wir dann das mit Wasser völlig angefüllte Ge-

fäß, bringen dann den Körper in das Wasser und wägen von Neuem, so wird uns diese letzte Wägung das Gewicht der Wassermenge anzeigen, welche der Körper verdrängte. Wenn man mit diesem Gewichte als Einheit in das absolute Gewicht des Körpers dividirt, so erhält man das specifische Gewicht desselben.

Beispiel. Ein Stück Gold wiegt 9,7 Gramme.

Das Wassergefäß	95,0
Im Ganzen	104,7

Nachdem das Gold in das Wassergefäß gebracht worden ist, wiegt das Gefäß mit dem Golde nur 104,2, das Gewicht des von dem Golde verdrängten Wassers ist daher 0,5. Das specifische Gewicht des Goldes berechnet sich daraus zu 19,4; denn $\frac{9,7}{0,5} = 19,4$.

Sollte der Körper im Wasser verändert werden, wie z. B. Steinsalz, dessen specifisches Gewicht genommen werden sollte, so wendet man anstatt des Wassers eine andere Flüssigkeit, z. B. Terpentinöl an, deren specifisches Gewicht man jedoch genau kennen muß, um dann daraus das des Wassers berechnen zu können.

Beispiel. Ein Stück Steinsalz wiegt an der Luft 8,52 Gr.
Im Terpentinöl beträgt der Gewichtsverlust 3,47 Gr.
Das specif. Gewicht des Terpentinöls beträgt 0,872,
so haben wir, um das specifische Gewicht des Steinsalzes zu erfahren, folgenden Ansatz zu machen:

$$3,47 : 8,52 = 0,872 : = 2,15.$$

Das specifische Gewicht des Steinsalzes ist daher 2,15.

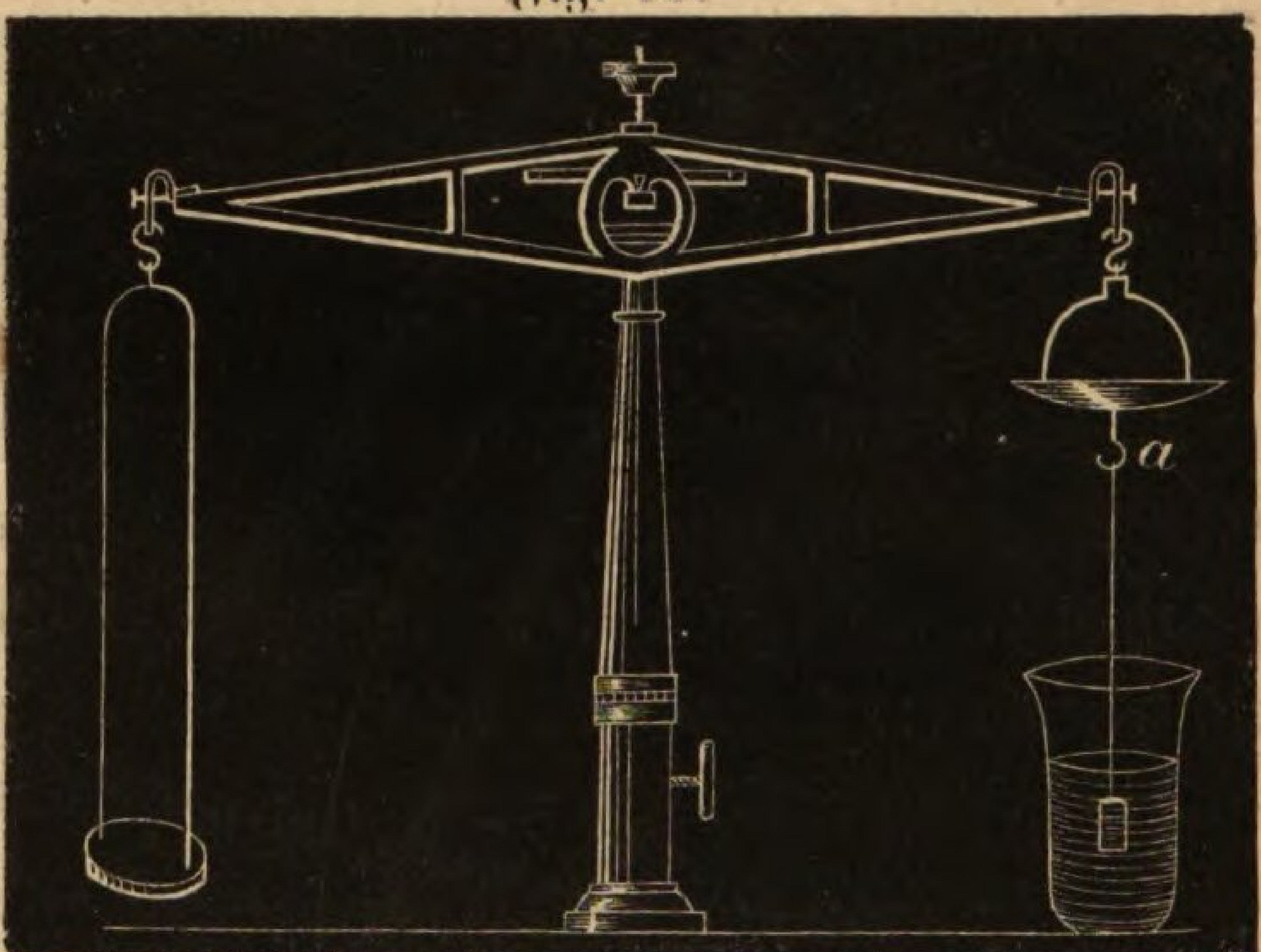
Zur Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper bedient man sich häufig auch der sogenannten hydrostatischen Wage, welche nur eine gewöhnliche Waage vorstellt, an welcher der untere Theil der einen Schale mit einem Häkchen zum Aufhängen eines Körpers versehen ist. Diese Wage gründet sich auf die Eigenschaft eines eingetauchten Körpers, durch eine gewisse Kraft em- Hydrostatische Wage.

vorgehoben zu werden, welche man durch dieses Instrument messen kann. Diese Kraft verhält sich umgekehrt wie die Schwere. Folgende Zeichnung stellt eine hydrostatische Wage dar.

Das Princip des Archimedes.

Archimedes war der erste, der entdeckte, daß ein in eine Flüssigkeit getauchter Körper so viel von seinem absoluten Gewichte verliert, als das Gewicht eines eben so großen Flüssigkeitskörpers beträgt. Die Wahrheit läßt sich leicht durch die hier abgebildete hydrostatische Wage nachweisen, bei welcher der Körper in dem Punct a an einem Haar aufgehangen und dann in der Luft gewogen wird. Vermittelst eines hölzernes Gestelles, auf welches man ein Glas mit Wasser placirt hat, bringt man darauf den Körper ins Wasser, in dem Augenblick, in welchem der Körper in das Wasser taucht, ist das Gleichgewicht der Wage gestört, und es muß, um dasselbe wieder herzustellen, so viel an Gewichten auf die andere Wagschale gebracht werden, als ein dem Körpervolumen gleiches Wasservolumen wiegt.

Fig. 18.



Das specifische Gewicht der Gase zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke nimmt man einen Glasballon, von drei bis vier Liter Inhalt (1 Liter = 10 Deciliter = 100 Centiliter = 1000 Milliliter; mit dem Grammengewichte verglichen wiegt ein Liter Wasser bei + 4° C, 1000 Gr. oder ein Kilogramm, d. h. etwas mehr als zwei Pfunde), welcher mit einem Hahne versehen ist, wägt denselben leer, dann mit Luft und zuletzt mit Wasser angefüllt.

Der Ballon mit Luft gefüllt wiegt	260	Grammen,
der luftleere Ballon wiegt	250	"
so hat man für das Gewicht der Luft	10	Gramme.
Der Ballon dann mit Wasser gefüllt wiegt	7950	Grammen,
davon das Gewicht des leeren Ballons abgezogen	250	"
bleibt für das Gewicht des Wassers	7700	

Man braucht nun nur 10 durch 7700 zu dividiren, um das specifische Gewicht der Luft (das des Wassers = 1) zu haben.

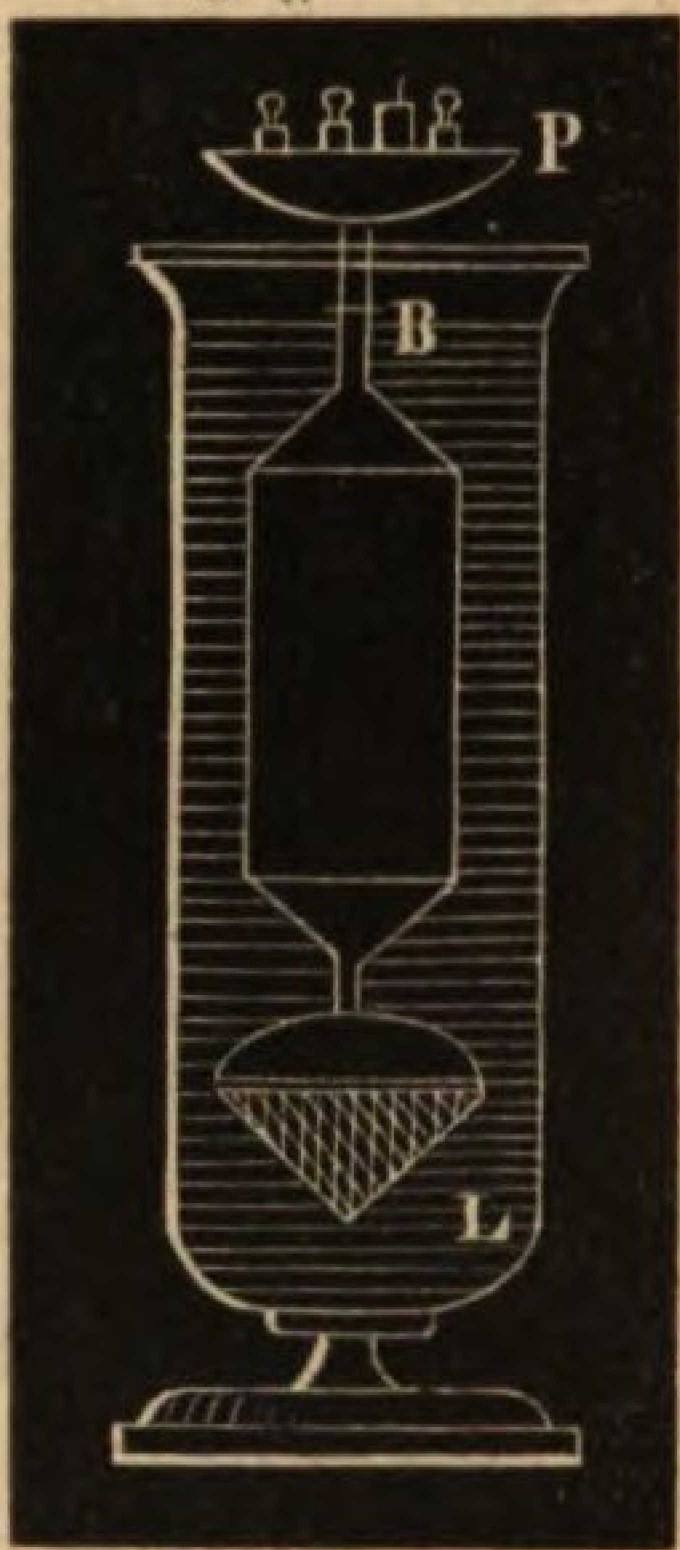
Es wurde soeben angegeben, daß ein in eine Flüssigkeit getauchter Körper ein dem seinigen gleiches Volumen Wasser verdrängt und von seinem Gewichte eben so viel verliert, als die verdrängte Wassermasse wiegt. Auf diesem Princip beruhen die Aräometer oder Senkwagen. Gewöhnlich ist ein Aräometer ein hohler Glaskörper von der hier vorgezeichneten Gestalt, die Röhre a b ist genau cylindrisch, der Körper A hohl und die Kugel C mit Bleischrot oder Quecksilber gefüllt. In den Raum von b bis a bringt man eine Skala. Je nachdem nun diese Spindel mehr oder weniger tief in eine Flüssigkeit einsinkt, bestimmt man das specifische Gewicht derselben. Für practische Zwecke sind solche aräometrische Beobachtungen wichtig, indem die Güte gewisser im Handel vorkommenden Flüssigkeiten, insofern sie von dem specifischen Gewichte abhängig ist, dadurch ermittelt wird. Je nach der Natur der Probe nennt man die Aräometer: Alkoholometer (Spiritusmesser), Galoktometer (Milchmesser), Bierproben. Man hat Aräometer für leichte und für schwere Flüssigkeiten. Aräometer.

Fig. 19.



Von den Aräometern unterscheidet sich das Hydrometer von Nicholson dadurch, daß vermittelst desselben auch das Gewicht fester Körper bestimmt werden kann. Aus der umstehend vorgezeichneten Figur desselben läßt sich die Construction genau einsehen. Hydrometer von Nicholson.

Fig 20.



Bei der Anwendung bringt man das Aräometer in destillirtes Wasser, legt den Körper auf das Schälchen P und setzt Schrotkörner zu, bis das Instrument bis zu B einsinkt, dann ersetzt man den Körper durch Grammengewichte und erfährt so das Gewicht des Körpers in der Luft. Dann nimmt man die Gramme hinweg, bringt den Körper in das kleine untere Körbchen L und stellt das Gleichgewicht des Aräometers durch aufgelegte Grammenstücke her. Aus der Differenz der Gewichte berechnet man dann das specifische Gewicht.

Von den chemischen Operationen.

Die chemischen Operationen.

Um chemische Operationen ausführen zu können, bedarf man eines Apparates, welcher alle jene mannigfaltigen Instrumente und Geräthschaften umfaßt, welche dem Chemiker zu seinen Arbeiten unentbehrlich sind. Die Anzahl der chemischen Operationen ist in der neueren Zeit unglaublich angewachsen, es mag deshalb genügen, hier nur diejenigen anzuführen, welche der angehende Chemiker zum Verständniß des Späteren braucht.

Außer bekannten Gegenständen, wie Mörsern, Messern, Feilen, Sägen, Trichtern und Gestellen, bedarf der Chemiker zu jenen Operationen großer und kleiner Gläser, Probirgläser, einer großen und einer kleinen Weingeistlampe, einiger Oefen, Gefäße zum Destilliren, zum Auffangen von Gasen, zum Subliminren, zum Abdampfen u. s. w. Das Nähere über diese Geräthschaften wird dem Leser aus dem Folgendem klar werden.

Abdampfen.

Derjenige Proceß, durch welchen eine Flüssigkeit gasförmig wird oder in Dünste übergeht, wird die Verdampfung genannt. Sie geschieht entweder durch Erwärmung der Flüssigkeit oder da=

durch, daß man den auf der Flüssigkeit lastenden Luftdruck vermindert, indem man die Flüssigkeit, die abgedampft werden soll, unter den Recipienten einer Luftpumpe bringt. Das Abdampfen hat gewöhnlich zum Zweck, eine Auflösung irgend eines Körpers durch Verjagung der wässerigen Theile zu concentriren. Die Erfahrung hat in Bezug auf das Abdampfen gezeigt, daß 1) in einer mit Feuchtigkeit d. h. mit Dämpfen gesättigten Atmosphäre, kein Abdampfen stattfindet, daß 2) in absoluter Ruhe eine Flüssigkeit ebenfalls nicht abdampfen kann, 3) daß durch Bewegen der Oberfläche der Flüssigkeit und 4) durch Erhöhung der Temperatur, also durch Anwendung von Wärme das Abdampfen beschleunigt wird. Durch Vergrößerung der Oberfläche der abzudampfenden Flüssigkeit findet ebenfalls schnellere Verdampfung statt, als Beispiel läßt sich das Verdunsten der Salzsolen in den Gradirhäusern anführen.

Erzeugung von Kälte beim Abdampfen.

Jedesmal, wenn eine Flüssigkeit verdampft, erniedrigt sich die Temperatur, weil der Dampf der nicht verdampften Flüssigkeit Wärme entzieht; dies läßt sich leicht an der bedeutenden Kälte nachweisen, welche beim Benetzen der Hände mit Aether entsteht.

Krystallisiren.

Wenn man ein Salz, z. B. Glaubersalz in kaltem Wasser löst, so viel als sich aufzulösen vermag, und diese Auflösung über dem Feuer etwas abdampft, so werden sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten Krystalle von Glaubersalz ausscheiden. Daraus folgt, daß man einen Körper durch *Auflösung* krystallinisch erhalten kann, wenn dasselbe in einer Flüssigkeit in der Wärme löslicher als in der Kälte ist; löst sich der Körper warm und kalt in gleicher Menge, so wird sich der Körper auch beim Verdunsten der Lösung krystallinisch ausscheiden; im krystallinischen Zustande enthalten die Körper häufig Wasser, das ihre Krystallform bedingt. Man nennt dieses Wasser, Krystallwasser.

Ein Körper kann ferner durch *Schmelzen* krystallinisch erhalten werden. Schmilzt man z. B. Schwefel in einem Schmelz-

tiegel, stößt, wenn die obere Rinde zu erkalten anfängt, diese mit einem spitzen Gegenstand durch und gießt den flüssigen Inhalt aus, so bemerkt man an den Tiegelrändern sehr schöne Schwefelkrystalle. Ein ähnlicher Versuch läßt sich mit Wismuth anstellen, wobei das Metall in schönen Würfeln krystallisirt zurückbleibt.

Man kann endlich einen Körper durch **Sublimation** krystallinisch erhalten. Sublimiren heißt nämlich einen festen Körper, der bei höherer Temperatur flüchtig ist, in Dämpfe verwandeln und die Dämpfe wieder auffangen, wobei der vorige Körper nur in gereinigter Form erhalten wird. Auf diese Weise kann man Salmiak und Quecksilbersublimat krystallinisch erhalten.

Verknistern.

Die über den auf nassem Wege dargestellten Krystallen stehende Flüssigkeit wird Mutterlauge genannt. Krystalle, welche mechanisch beigemengtes Wasser enthalten, werden auf glühenden Kohlen unter Geräusch zersprengt, man nennt dies das **Verknistern** oder **Decrepitiren**; es geschieht beim Kochsalz.

Verwittern und Zerfließen.

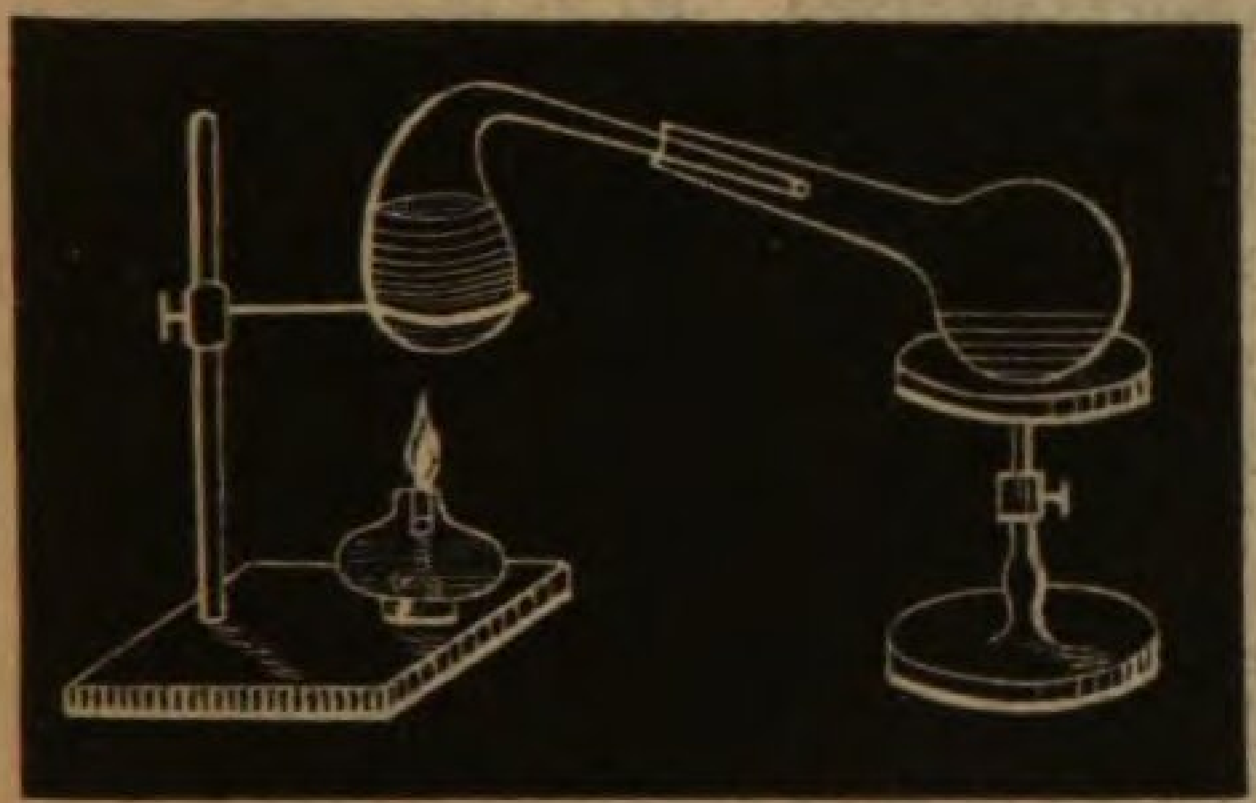
Viele Krystalle mit großem Wassergehalt (als Krystallwasser) haben die Eigenschaft, einen Theil dieses Wassers an trockner Luft zu verlieren und zu einem weißen Pulver zu zerfallen. Man nennt dieses Zerfallen **Verwittern**; es geschieht beim Glaubersalz, bei der Soda, dem Borax u. s. w. Andere Salze, welche zum Wasserdampfe der Luft große Verwandtschaft besitzen, ziehen denselben an und werden feucht, man sagt dann, sie **zerfließen**, wie z. B. Pottasche, Chlorcalcium, salzsaure Talkerde u. s. w.

Destilliren.

Destilliren heißt die chemische Operation, durch welche eine flüchtige Flüssigkeit von weniger flüchtigen Stoffen abgeschieden, wobei der verflüchtigte Theil aufgefangen und benutzt wird. Zur Destillation von Flüssigkeiten bedient man sich gewöhnlich gläserner Gefäße **Retorten** genannt, die, wenn sie mit einer oberen Oeffnung zum beliebigen Verschluß versehen sind **Tubulatretorten** heißen. Die Retorte wird mittelst einer Spirituslampe oder eines Kohlenfeuers erwärmt, die dadurch sich entwickelnden Dämpfe

gehen entweder direct in ein mit der Retorte verbundenes Gefäß, die **Vorlage**, oder sie werden erst in einem, durch darauf getröpfeltes kaltes Wasser abgekühlten Apparat, den **Kühlapparat** verdichtet, und fließen erst dann in das zum Auffangen bestimmte Gefäß.

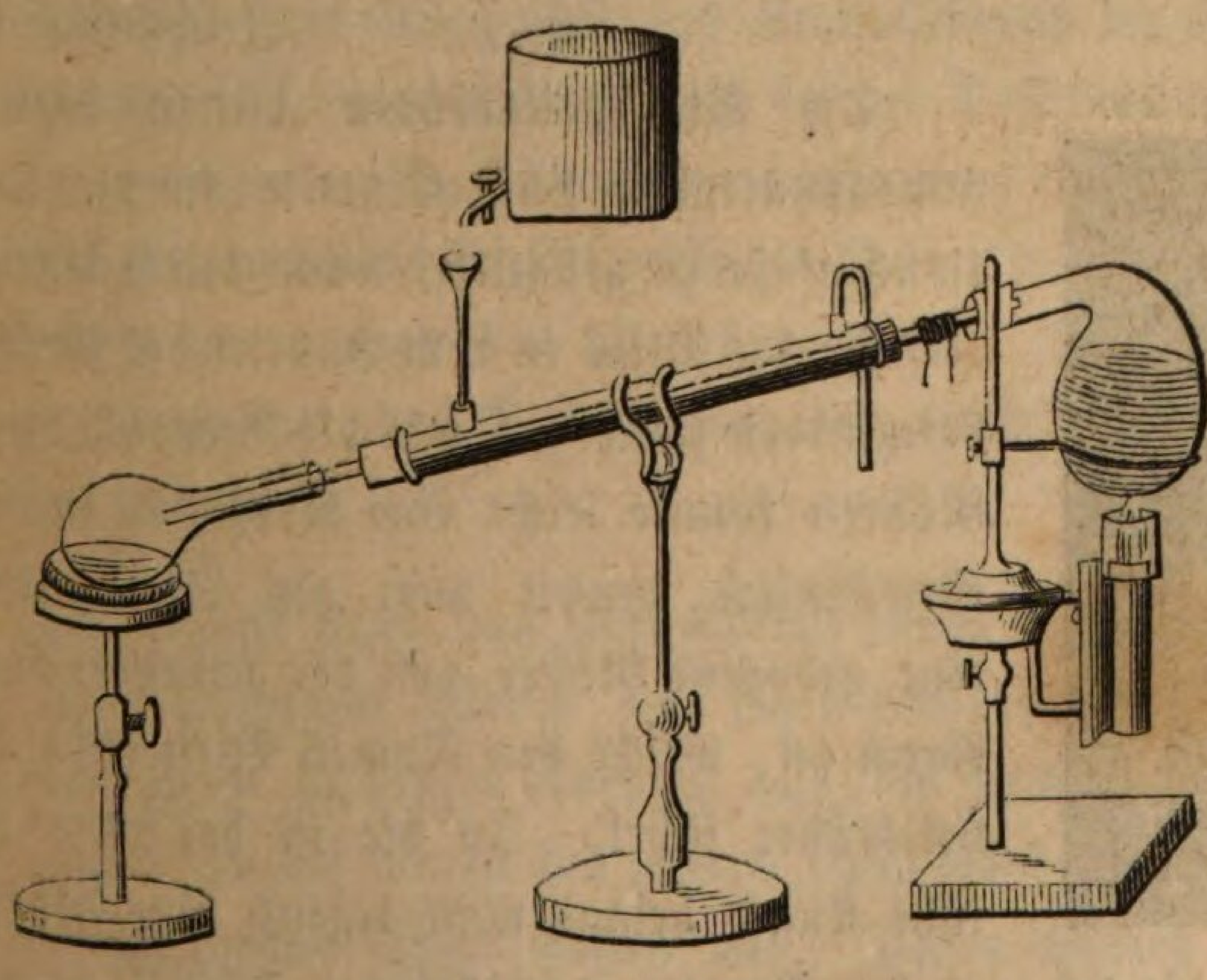
Fig. 21.



Beifolgende Zeichnungen zeigen einen Destillirapparat ohne Kühlapparat (Fig 21) und einen Apparat, bei welchem die Dämpfe in dem Kühlapparat condensirt (verdichtet) werden (Fig. 22).

Die Retorte wird entweder

Fig. 22.

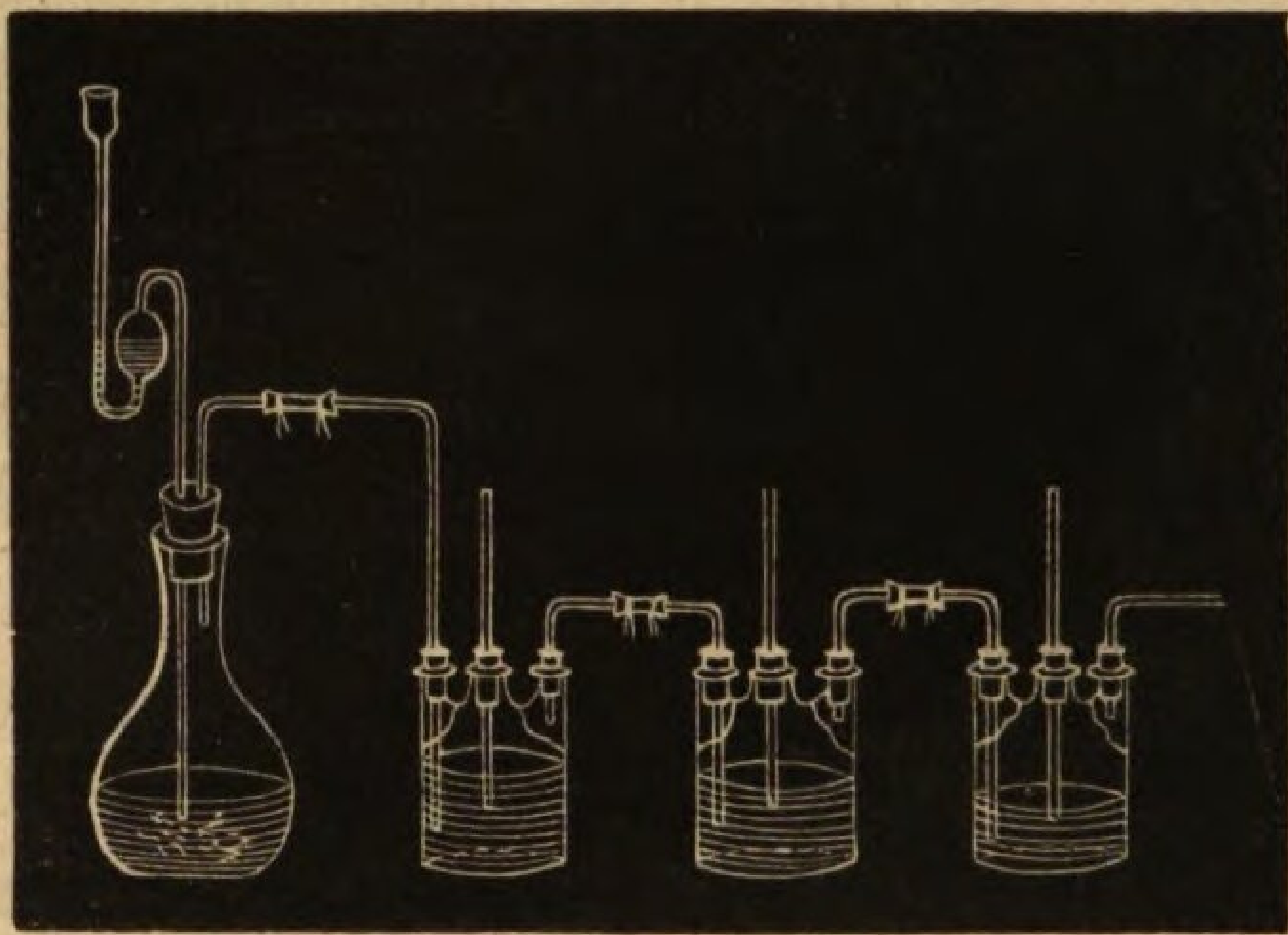


über freiem Feuer oder in **heißem Sand** (im Sandbade), oder in **heißem Wasser** (Wasserbade) erhitzt. Bei Flüssigkeiten, die zu ihren Verdampfen eine bestimmte Temperatur erfordern, wendet man wohl auch ein **Oelbad** oder ein **Metallbad** (eine leichtflüssige Legirung von Wismuth und Blei) an.

Woulff'scher Apparat.

Zuweilen bringt man in die Vorlage Wasser, um die übergehenden Dämpfe zu condensiren oder die sich entwickelnden Gase zu condensiren. Dieß geschieht, wie wir später sehen werden, bei der Destillation des Scheidewassers, der Salzsäure u. s. w. Zu diesem Zweck wendet man anstatt einer einfachen Vorlage den Woulffschen Apparatan, dessen Zusammensetzung aus der beigefügten Zeichnung erhellt.

Fig. 23.



Sicherheitsröhren.

Fig. 24.



Die Sicherheitsröhren dienen dazu, der atmosphärischen Luft Eintritt in die Destillationsgefäße zu gestatten, wenn durch irgend eine Ursache der Druck in dem Innern der Gefäße sich vermindern sollte. Ohne die Anwendung dieser Röhren könnte leicht eine Explosion stattfinden. Gewöhnlich wendet man als Sicherheitsröhre eine gebogene Röhre von der nebenverzeichneten Form an, welche den Namen Weltersche Sicherheitsröhre führt. In die in der Mitte befindliche Kugel bringt man irgend eine Flüssigkeit, welche, die sich aus der Retorte entwickelnden Dämpfe zu entweichen verhindert, aber der atmosphärischen Luft einzutreten gestattet, wenn der Druck im Innern der Gefäße sich vermindern sollte.

Trockne Destillation.

Die trockne Destillation unterscheidet sich von der gewöhnlichen Destillation dadurch, daß bei ihr nicht nur flüssige, sondern

auch feste Körper der organischen Natur der Destillation unterworfen werden, und daß das Uebergehende (das Destillat) nicht in der destillirten Substanz selbst enthalten, sondern als Zersetzungsproduct, durch die trockne Destillation erzeugt, zu betrachten ist.

Beispiel. Bringen wir Holz in eine Retorte und erhitzen dasselbe stark, so entwickeln sich außer brennbaren Gasen verschiedene flüssige Körper, unter denen vorzugsweise Theer und Holzessig zu nennen sind. Niemand wird aber behaupten wollen, daß Theer und Holzessig schon in dem Holze fertig gebildet enthalten waren. Durch Zersetzen des Holzes bilden sich erst, indem die Atome auf eine andere Weise zusammentreten, diese Producte.

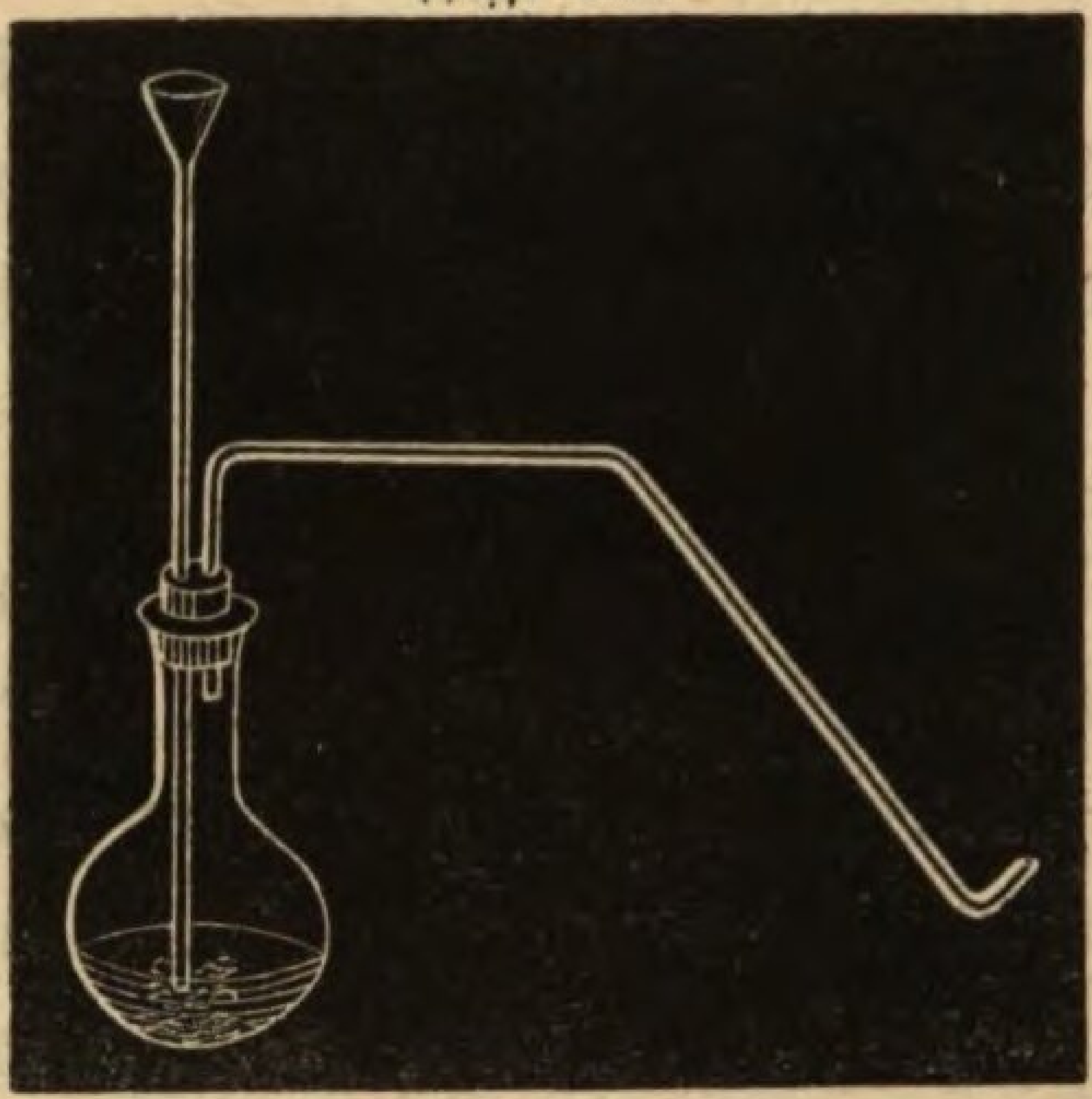
Wie schon bei Gelegenheit des Krystallisirens der Körper erwähnt wurde, giebt es Körper, die bei der Destillation sich zwar verflüchtigen, aber als Destillationsproducte keine flüssigen, sondern feste Producte, meistens krystallinisch, in Pulverform geben. Diesen Proceß nennt man die Sublimation. Den sublimirten Körper nennt man das Sublimat, die krystallinischen pulverförmigen Blumen. Sublimation.

Die Physik lehrt, daß jeder Körper porös ist. Erhitzen wir einen nicht flüchtigen Körper, und setzen den erhitzten Körper den Dämpfen eines flüchtigen Körpers aus, so dringen die Dämpfe des letzteren in die Poren des erstern, und wandeln ihn in einen Körper mit neuen Eigenschaften um. Dieser Proceß heißt die Cämentation. Cämentation.

Auf diese Weise erzeugen wir Messing, wenn wir erhitztes Kupfer mit Zinkdämpfen, und Stahl, wenn wir Eisen mit Kohlenstoff zusammenbringen.

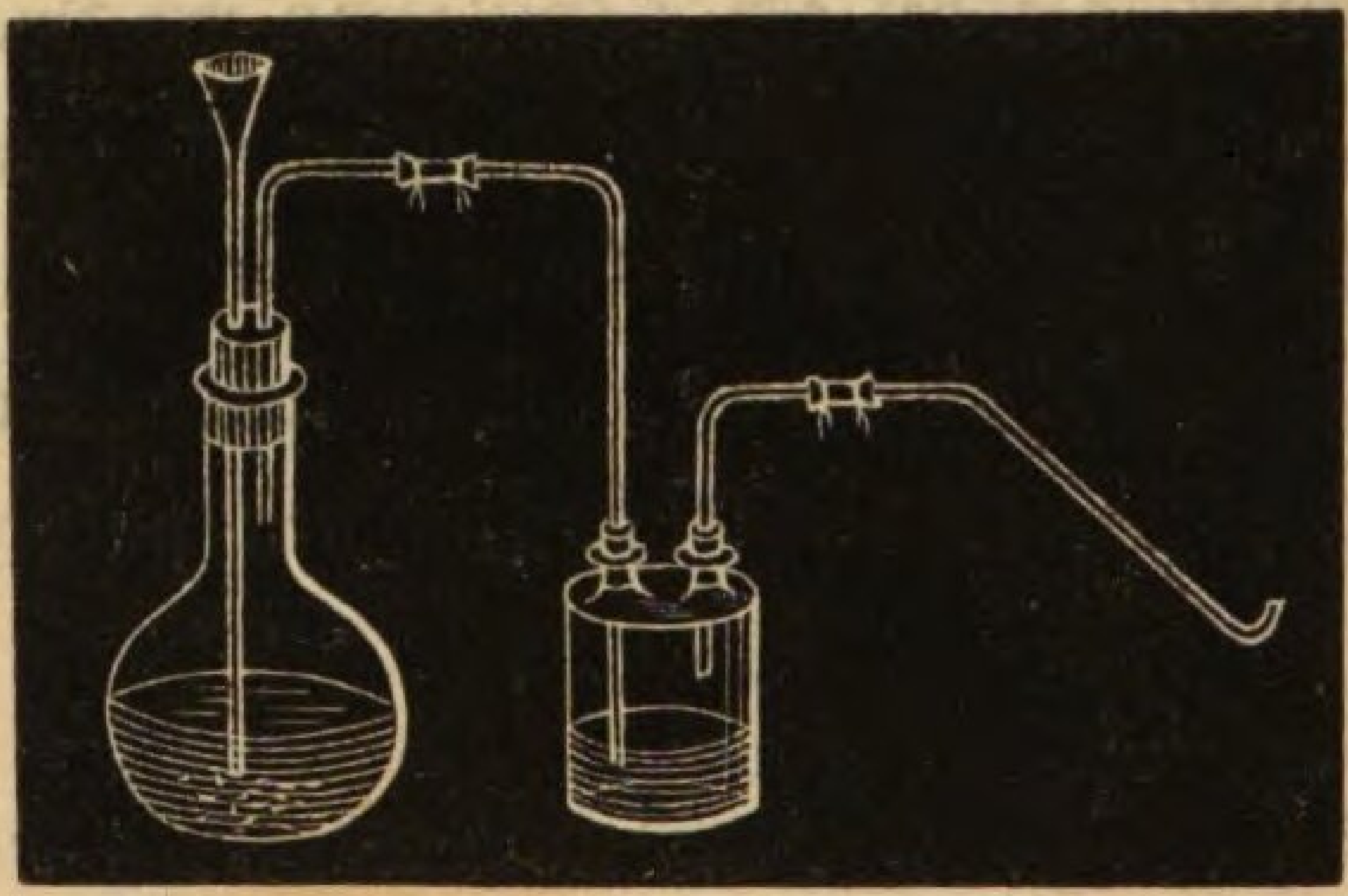
Gas-entwickelung.

Fig. 25.



Der einfachste Apparat, um die bei chemischen Operationen am häufigsten vorkommenden Gasarten aufzufangen, ist der nebenbei abgebildete. In das größere Gefäß bringt man, wenn man z. B. Wasserstoffgas entwickeln will, metallisches Zink und gießt durch die Trichterröhre verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure darauf, das sich entwickelnde Gas wird durch die mit dem gebogenen Rohr, durch ein Kautschukröhrchen verbundene Glasröhre in das zum Auffangen des Gases bestimmte Gefäß geleitet.

Fig. 26.



Da das Gas bei heftiger Entwickelung häufig Theilchen der Flüssigkeit mit sich fortreißt, so wäscht man dasselbe in einem besonderen Gefäße, der Waschflasche, die entweder Wasser oder eine andere Flüssigkeit, wie Schwefelsäure enthält, und leitet erst von da aus das Gas weiter.

Auch aus festen Körpern entwickelt man häufig Gase, die entweder Bestandtheile des festen Körpers oder Zersetzungsproducte desselben sind. Ein Beispiel der ersten Art ist Sauerstoffgas, das man durch Erhitzen von Quecksilberoxyd oder Braunstein, eins der zweiten Art, das zur Beleuchtung dienende Gas, welches man durch Glühen von Steinkohlen erhält.

Pneumatische Wanne.

Um das Gas in passende Gefäße leiten zu können, bringt man den langen biegsamen Schenkel der Entwickelungsröhre unter

eine Flüssigkeit und hält darüber ein umgekehrtes mit derselben Flüssigkeit angefülltes Gefäß. In dem Maße, als sich Gas entwickelt und in das Gefäß steigt, wird daraus die Flüssigkeit verdrängt, bis endlich das ganze Gefäß angefüllt ist. Ein diese sogenannte Sperrflüssigkeit enthaltendes Gefäß wird die pneumatische Wanne genannt. Jedes Faß, jede Schaale kann dazu dienen. Je nachdem die Sperrflüssigkeit Wasser oder Quecksilber ist, unterscheidet man eine Wasser- und eine Quecksilberwanne. Die gebräuchlichste Form derselben ist die, wie sie die Fig. 27 bei P zeigt.

Fig. 27.

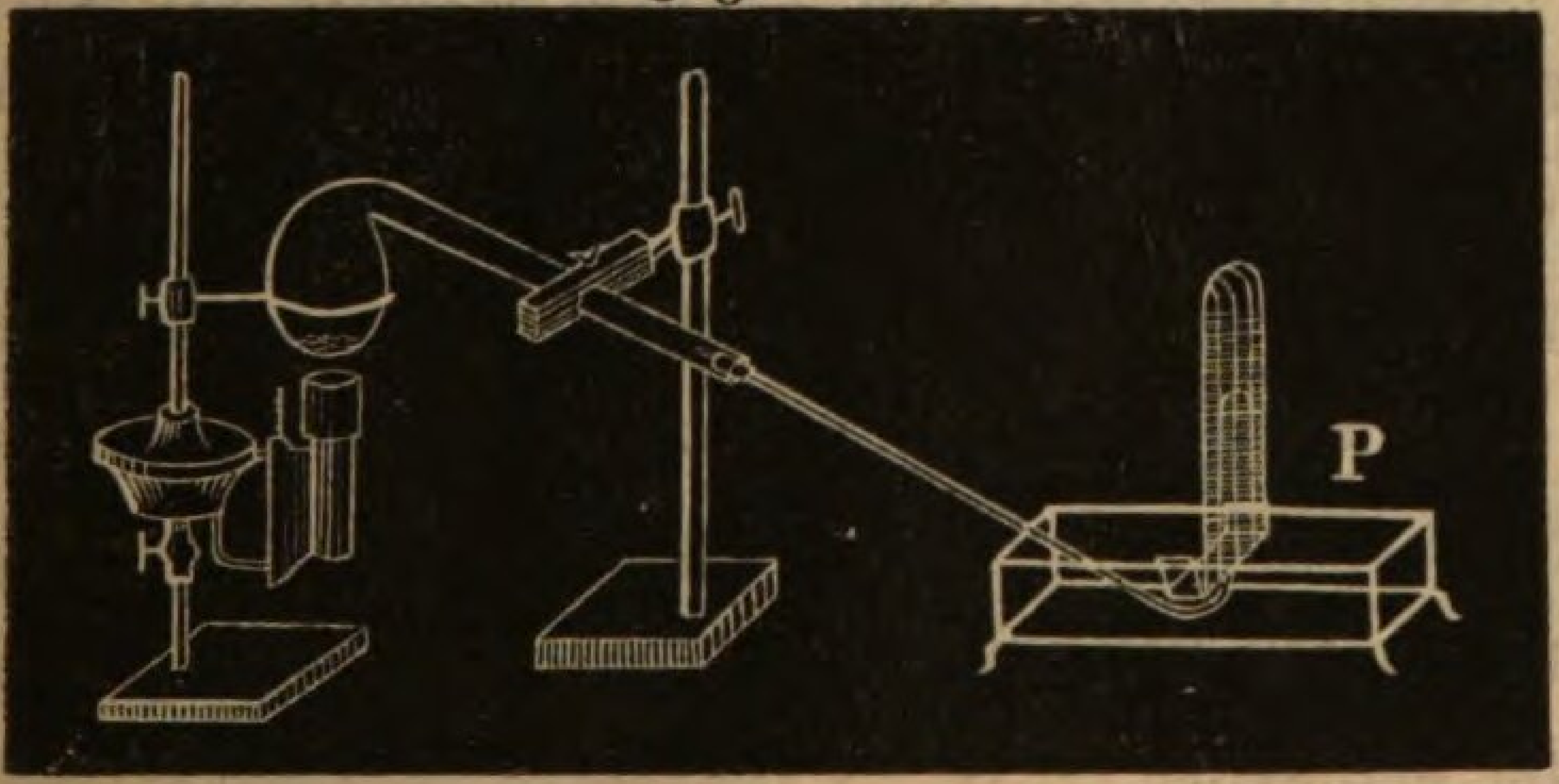
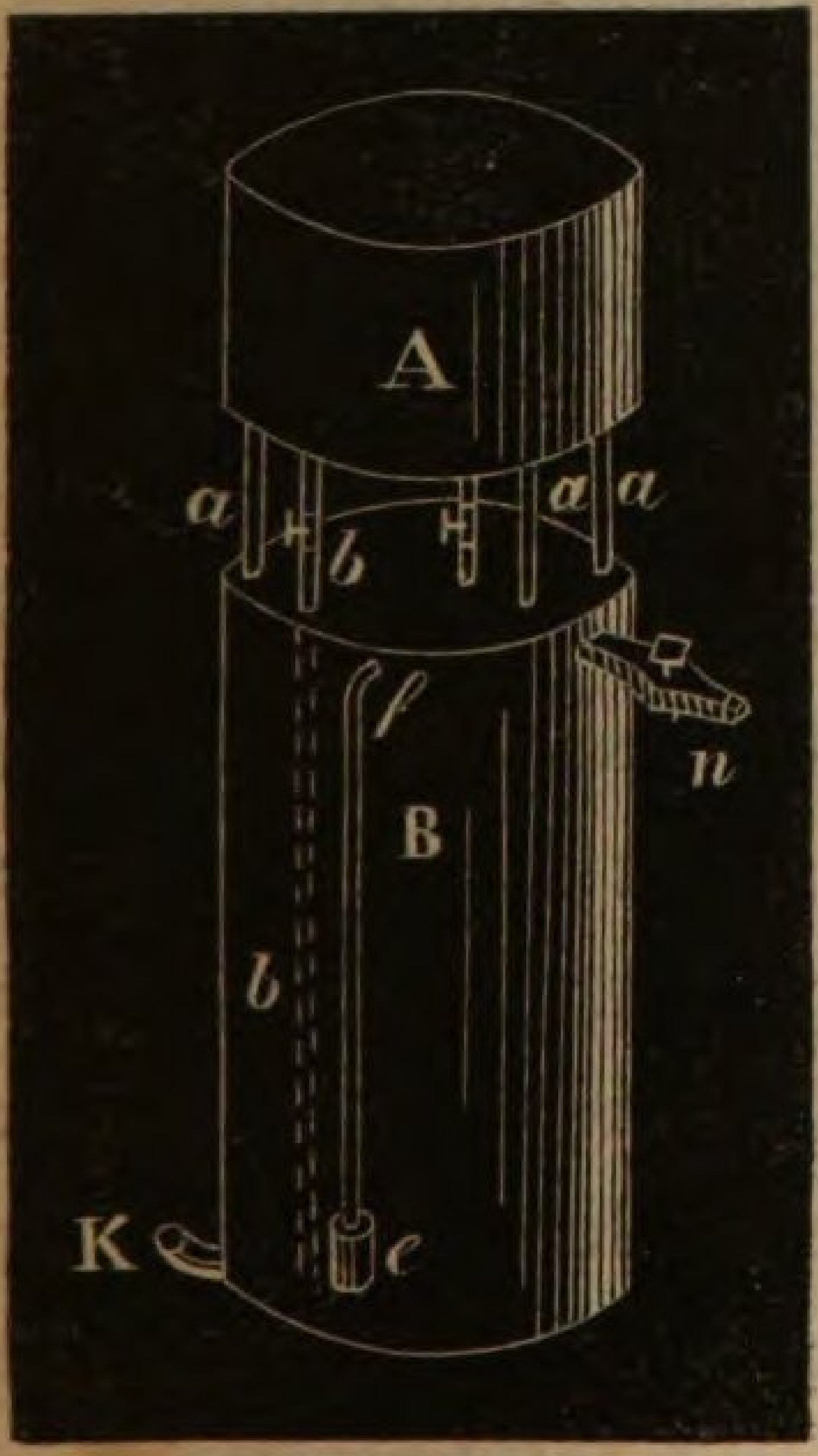


Fig. 28.



Gasometer.

Der vorzüglichste Apparat zum Auffangen eines Gases ist der sogenannte Gasometer, der aber eigentlich nur zum Messen des Gases dient. Er besteht aus einem kürzeren cylindrischen Gefäße A, welches oben offen und mittelst dreier Ständer a, a, a auf dem unteren weiteren Cylinder B ruhet. Zwei mit Hähnen versehene Röhren b und d, von denen die erstere b fast bis auf den Boden in B herabreicht, setzen A mit B in Verbindung; k stellt ein weites kurzes Rohr vor, auf welches ein Deckel luftdicht aufgeschraubt

ist, n endigt in eine feine Spitze und e f ist eine gläserne eingekittete Röhre. Beim Gebrauch dieses Gasometers, muß k geschlossen, b und d aber offen sein, in A wird Wasser gegossen, bis B angefüllt ist, was man an der Glasröhre e f und auch an dem Ausfließen des Wassers bei n bemerken kann. Ist das Gasometer voll Wasser, so verschließt man b und d, öffnet dagegen K und läßt das aufzufangende Gas hineintreten. Hat man genug Gas, oder ist der Gasometer ganz damit angefüllt, so schraubt man K zu, gießt in A Wasser und setzt auf die obere Mündung der Röhre entweder eine mit Wasser gefüllte Glocke oder ein anderes Gefäß, das mit Gas angefüllt werden soll. Durch Oeffnen der Hähne b und d steigt dann das Gas in die Höhe. Will man das Gas aber nicht in einer Glocke auffangen, sondern soll dasselbe in einer Röhre fortgeleitet werden, so läßt man es bei n ausströmen, indem man d verschließt, b und n aber öffnet. Hat die Glasröhre e f eine Eintheilung, so kann man zugleich auch die Gasmengen messen, und so den Gebrauch des Gasometers mit seinem Namen in Einklang bringen.

Fig. 29.



Eudiometer.

Ein Apparat, der zu Gasversuchen dient, ist das Eudiometer oder die Detonationsröhre, die aus einer starken graduirten Röhre besteht, durch deren oberen Theil zwei Drähte luftdicht eingekittet sind, welche sich im Innern der Röhre nahe einander gegenüberstehen. Dieses Instrument dient vorzugsweise zum Untersuchen der Luft auf ihren Sauerstoffgehalt, man hat es auch deßhalb Luftgütemesser genannt. Seine Anwendung gründet sich darauf, daß man die zu untersuchende Luft mit Wasserstoff mengt und das Gemenge durch den electrischen Funken entzündet. Indem der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser zusammentritt, findet eine Volumenverminderung statt, aus welcher man dann

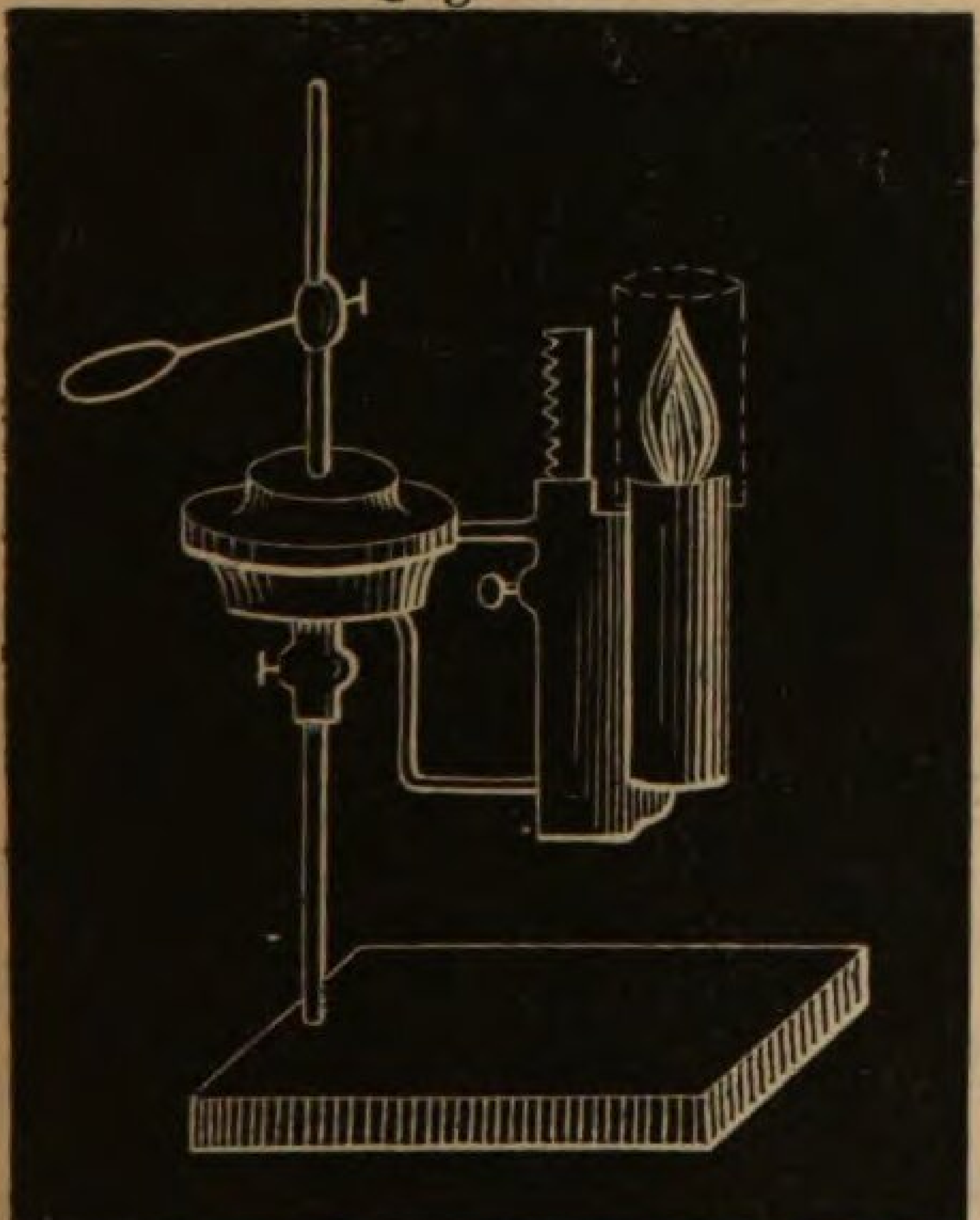
weitere Schlüsse ziehen kann, die bei der atmosphärischen Luft näher betrachtet werden sollen.

Da das Eudiometer vorzugsweise zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft dient, so construirt man es auch sehr einfach auf die Weise, daß man eine graduirte, mit Luft angefüllte Röhre, unter einer Flüssigkeit abgesperrt, mit einer Substanz zusammenbringt, die den Sauerstoff leicht absorbirt, wie ein Stück Phosphor oder eine Schwefelleberlösung.

Apparate zum Erhitzen.

Zum Beschlusse dieses Abschnittes führe ich einige zum Erhitzen angewendete Apparate, nämlich die Lampen, Oefen und das jedem Chemiker unentbehrliche Instrument, das Löthrohr an. Apparate zum Erhitzen.

Fig 30.



Zur Ausführung von chemischen Versuchen und Operationen im Kleinen bedient man sich zum Erhitzen entweder einer kleinen gläsernen Spirituslampe, oder einer größeren zum Destilliren und Kochen größerer Mengen von Flüssigkeiten. Die erste derselben ist so bekannt, daß sie einer näheren Beschreibung nicht bedarf. Die größere Lampe wird am zweckmäßigsten so construirt, wie es beifolgende Zeichnung angiebt. Diese Art Lampen mit doppeltem Luftzuge sind den Argand'schen Lampen nachgebildet; sie enthalten in einem verticalen, von zwei concentrischen Blechcylindern eingeschlossenen Raum den cylindrischen Docht, der auf einen Ring aufgesteckt und mit diesem mittelst einer Schraube verstellbar ist. Der Spiritus fließt Lampen.

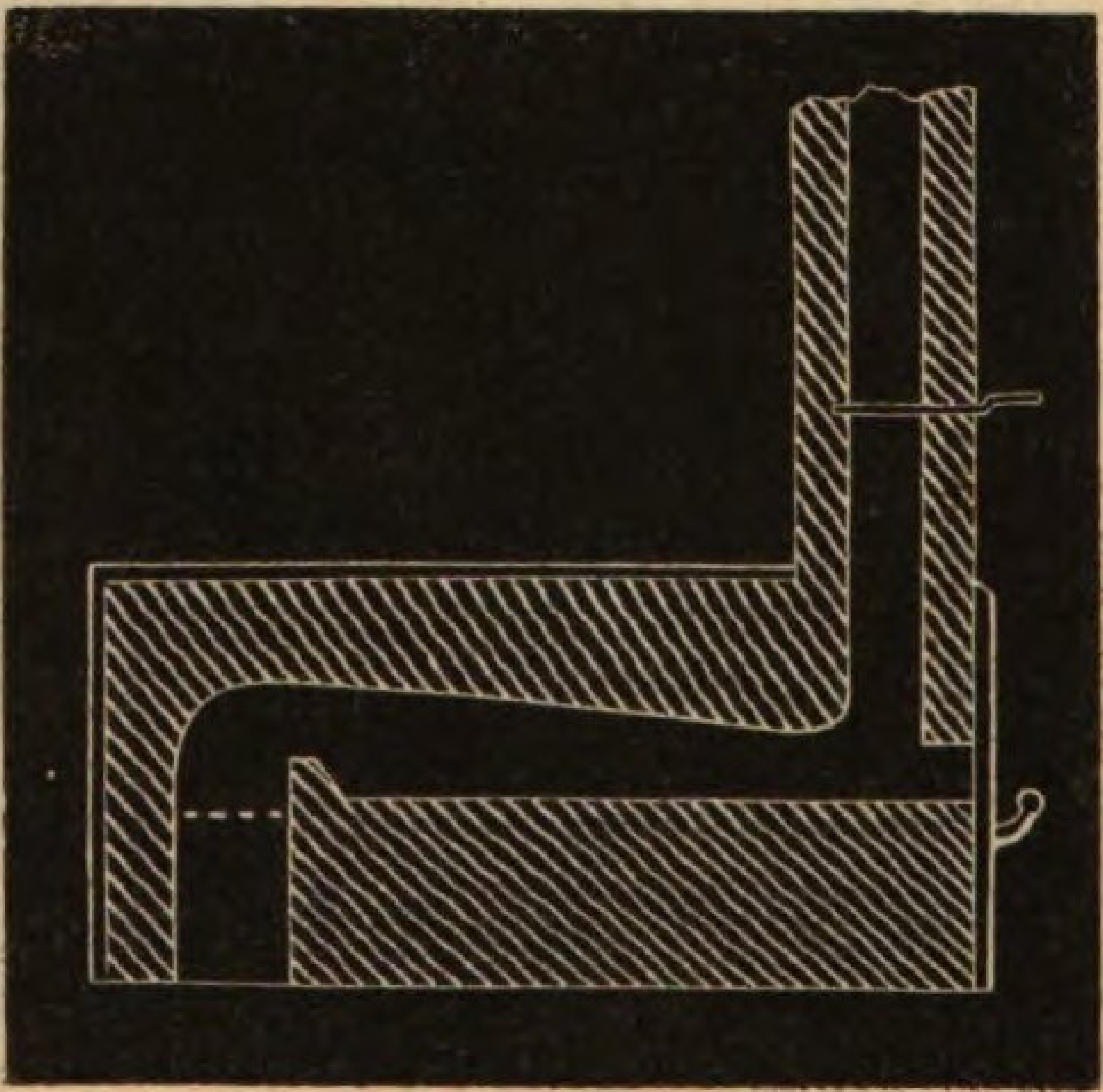
in den Dochtraum aus dem Behälter, welche entweder den Docht umgiebt, oder wie in der beigefügten Zeichnung, von dem Stative, auf welchem die ganze Lampe ruht, durchbohrt ist. Um der Flamme einen gewissen Luftzug zuzuführen, ist dieselbe mit einem Messingcylinder, der Esse umgeben. Ueber die Lampe ist ein, durch Arm und Schraube am Stative befestigter Ring angebracht, um Schalen u. s. w. darauf zu setzen. Für hohe Hitzgrade z. B. zum Schmelzen in Platintiegeln müssen diese auf kleine Dreifüße gebracht werden, welche auf einem möglichst dünnen Glühringe ruhen. Zum Festhalten von Kolben ist noch ein kleiner Ring über dem vorigen angebracht.

Um größere Schalen auf eine Lampe zu setzen, bedient man sich der sogenannten Kochlampen, bei welchen das cylindrische Spiritusgefäß auf drei Füßen ruht, deren obere Enden als Stützpunkte für die Schale dienen.

Oefen. Die in der Chemie gebräuchlichen Oefen dienen zu den Operationen, die im größeren Maßstabe ausgeführt werden; zu den kleinern sind die Weingeistlampen völlig ausreichend.

Man unterscheidet Wind-, Flammen- oder Reverberiröfen und Gebläseöfen. Bei den ersteren wird durch eine zweckmäßige Construction Luftzug erzeugt, während bei den zweiten die erforderliche Luft durch Gebläse hinzugeführt wird.

Fig. 31.



Diejenigen Oefen der ersten Art, die wohl am häufigsten bei chemischen Operationen Anwendung finden, sind der Flammenofen und der Tiegelofen.

Der Flammenofen wird hauptsächlich zum Schmelzen, Rösten und Reduciren gebraucht. Der Tiegelofen dient zum

Schmelzen von Substanzen in Tiegeln. — Man unterscheidet ferner Kapellenöfen, Galeerenöfen, Trockenöfen, Sandbadöfen, und die Unterarten Hochöfen, Trieböfen, von welchen zu sprechen, häufig in der Folge Gelegenheit sein wird.

Der dritte Apparat, der in der Chemie zum Erhitzen angewendet wird, ist das Löthrohr, das im Wesentlichen aus einem mit Mundstück versehenen Rohr, einen kugelförmigen oder cylindrischen Behälter für die sich absetzende Feuchtigkeit, einem vom Hauptrohr rechtwinklich abgehenden Seitenrohr und einer auf dieses passenden Platinspitze mit freier Oeffnung besteht. Mit diesem Löthrohr bläst man in die Flamme einer Oel- oder Weingeistlampe. Das Blasen geschieht nicht mit der Lunge, sondern mit den Wangenmuskeln. Die Theile der Löthrohrflamme werden bei Gelegenheit der Verbrennung beim Sauerstoff erläutert werden. Die Substanz, mit welcher Versuche von dem Löthrohre angestellt werden sollen, bringt man entweder auf Kohle, auf Platinblech oder auf Platindraht. Um die Bestandtheile einer Substanz vor dem Löthrohr kennen zu lernen, erhitzt man dieselben in einer an dem einen Ende verschlossenen Glasröhre, um flüchtige Substanzen, wie Wasser, Schwefel, Quecksilber, salpetrige Säure, Ammoniakverbindungen u. s. w. aufzufinden. Die meisten Metalloxyde erkennt man an den Färbungen, welche dieselben gewissen Gläsern ertheilen. Als Substanzen zu den Gläsern wendet man Phosphorsalz und Borax an. Das erste besteht aus phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Ammoniak. Indem man dasselbe auf dem Platindraht erhitzt und zu einer Perle schmilzt, geht das Ammoniak fort und es bleibt mit dem phosphorsauren Natron freie Phosphorsäure zurück, welche in der Hitze viele Metalloxyde mit eigenthümlichen Färbungen auflöst, so wird die Phosphorsalzperle durch Kupfer grün gefärbt, die grüne Färbung geht in der Reductionsflamme in eine rothe über. Chromverbindungen werden durch eine grüne Färbung, Kobaltverbindungen

Löthrohr.

durch blaue Färbung erkannt, welche sowohl in der Oxydations- als auch in der Reductionsflamme dieselben bleiben. **Borax** ist zweifach borsaures Natron, welches ebenfalls bei starker Hitze durch Metalloxyde eine eigenthümliche Färbung annimmt, welche sich aber in den meisten Fällen von den der Phosphorsalzperle unterscheidet. Einem geübten Löthrohrbläser ist es leicht, durch Anwendung der Phosphorsalz- und Boraxperle, fast alle Metalloxyde, mit Berücksichtigung der innern und äußern Flamme, von einander zu unterscheiden. Die **Kohle** dient als Unterlage bei Löthrohrversuchen, um gewisse regulinische Metalle von einander zu unterscheiden, so wird z. B. Wismuth beim Erhitzen auf der Kohle in der Oxydationsflamme an dem rothgelben Beschlag, Cadmium an dem braunen, Zink und Antimon an dem weißen Beschlage auf der Kohle erkannt. Die Kohle dient ferner, viele Metalloxyde zu reduciren und an den Eigenschaften der reducirten Metalle dieselben unterscheiden zu können; zu diesem Zweck mengt man das Metalloxyd mit Soda (wasserfreiem kohlensaurem Natron), und schmilzt das Gemenge in der Reductionsflamme. Nach dem Schmelzen reibt man die Masse in einem Achatmörser fein und schlämmt sie mit Wasser ab. Das Metall bleibt dann zurück und läßt sich leicht erkennen. Ein graues metallisches magnetisches Pulver würde Eisen oder Kobalt andeuten. Kupfer würde in rothen Metallflitterchen zurückbleiben. Zinn und Blei würden als breitgedrückte Blättchen erscheinen u. s. w. Es ist zu bemerken, daß man die Probe auf demjenigen Theile der Kohle vor dem Löthrohre behandelt, auf welchem die Jahresringe derselben auf der Kante stehen. — Das **Platinblech** dient, um gewisse Substanzen durch Schmelzen mit Soda und Salpeter auf Chrom und auf Mangan zu prüfen, durch Chrom nimmt die geschmolzene Masse eine gelbe, durch Mangan eine schöne grüne Färbung an.

Demjenigen, der sich mit diesem für jeden Chemiker unent-

behrlichen Instrumente und dessen Gebrauche näher bekannt machen will, empfehlen wir: **Berzelius**, Anwendung des Löthrohrs 1844 und **Plattner**, die Probirkunst mit dem Löthrohr 1847.

Specielle Chemie.

Es ist gebräuchlich, alle Naturkörper einzutheilen in **unorganische** und **organische**. Derjenige Theil der Chemie, welcher die ersteren betrachtet, heißt die **unorganische**, der zweite, welcher von den organischen Körpern handelt, die **organische Chemie**. Eintheilung der Chemie.

Die **unorganische** oder **anorganische Chemie** beschäftigt sich mit Körpern, die entweder einfach oder zusammengesetzt sind und sich mit wenigen Ausnahmen künstlich darstellen lassen. Dieser Theil der Chemie hat zum Zweck, uns das Vorkommen, die Eigenschaften, die Darstellungsart, Verbindungen und Anwendung derselben kennen zu lernen.

Die **organische Chemie** betrachtet hingegen Körper, welche durch die Verrichtungen des thierischen und vegetabilischen Organismus entstanden und durch künstliche Mittel nur wenig verändert sind. Während die unorganischen Körper Elemente sind, oder aus Verbindungen aller Elemente unter sich bestehen können, sind die organischen Körper aus einer kleinen Anzahl von Elementen und hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, seltner auch noch aus Stickstoff zusammengesetzt. Sie lassen sich mit wenigen Ausnahmen **nicht** künstlich darstellen, zersetzen sich in der Hitze und werden verkohlt, verändern sich an der Atmosphäre allmählig und haben gewöhnlich hohe Atomgewichte oder Aequivalente.

Unorganische Chemie.

Eintheilung der Elemente.

Man theilt alle Elemente ein in Metalle und Nichtmetalle. Jenen schreibt man den eigenthümlichen Metallglanz und die damit verbundene Undurchsichtigkeit, sowie große Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität zu. Den Nichtmetallen gehen diese Eigenschaften ab; zu ihnen gehört, was kein Metall ist. Wenn man nach diesen Eigenschaften jedes Element zu prüfen versucht, so trifft man eine Anzahl von Körper, bei welchen diese sogenannten entscheidenden Merkmale so unsicher werden, daß man zweifelhaft bleibt, wohin sie zu stellen sind. Jod und Kohlenstoff als Graphit haben Metallglanz, der gewissen Metallen nichts nachgiebt. Alle diese Eigenschaften gehen so in einander über, daß eine scharfe Gränze nicht gezogen werden kann. Die Eintheilung ist daher ganz willkührlich. Daher kommt es, daß man in den verschiedenen Lehrbüchern einige Elemente bald zu der einen, bald zu der anderen Abtheilung gezogen findet, so das Selen, Tellur, Arsenik, Antimon.

Des practischen Nutzens wegen ist auch in diesem Werkchen diese Eintheilung beibehalten worden.

Nichtmetalle.

Zu den Nichtmetallen gehören: Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Schwefel, Selen, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Arsenik, Bor und Silicium.

Nach verschiedenen Chemikern nennt man die Nichtmetalle auch Metalloïde. Besser ist es wohl aber, mit dem Namen der Metalloïde diejenigen der Nichtmetalle zu bezeichnen, welche gewisse Aehnlichkeit mit den Metallen haben. Zu den eigentlichen Nichtmetallen oder Ametallen würde man rechnen: Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel, Selen, zu den Metalloïden: Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsenik, Bor und Silicium.

Sauerstoff (O).

(Aequivalent = 8; specif. Gewicht = 1,1056).

Der Sauerstoff findet sich in der Natur in größter Menge, er kommt vor mit Stickstoffgas gemengt in der atmosphärischen Luft, mit Wasserstoff verbunden im Wasser, an viele Metalle gebunden in den Metalloxyden und fast in allen organischen Körpern. Sauerstoff. Vorkommen.

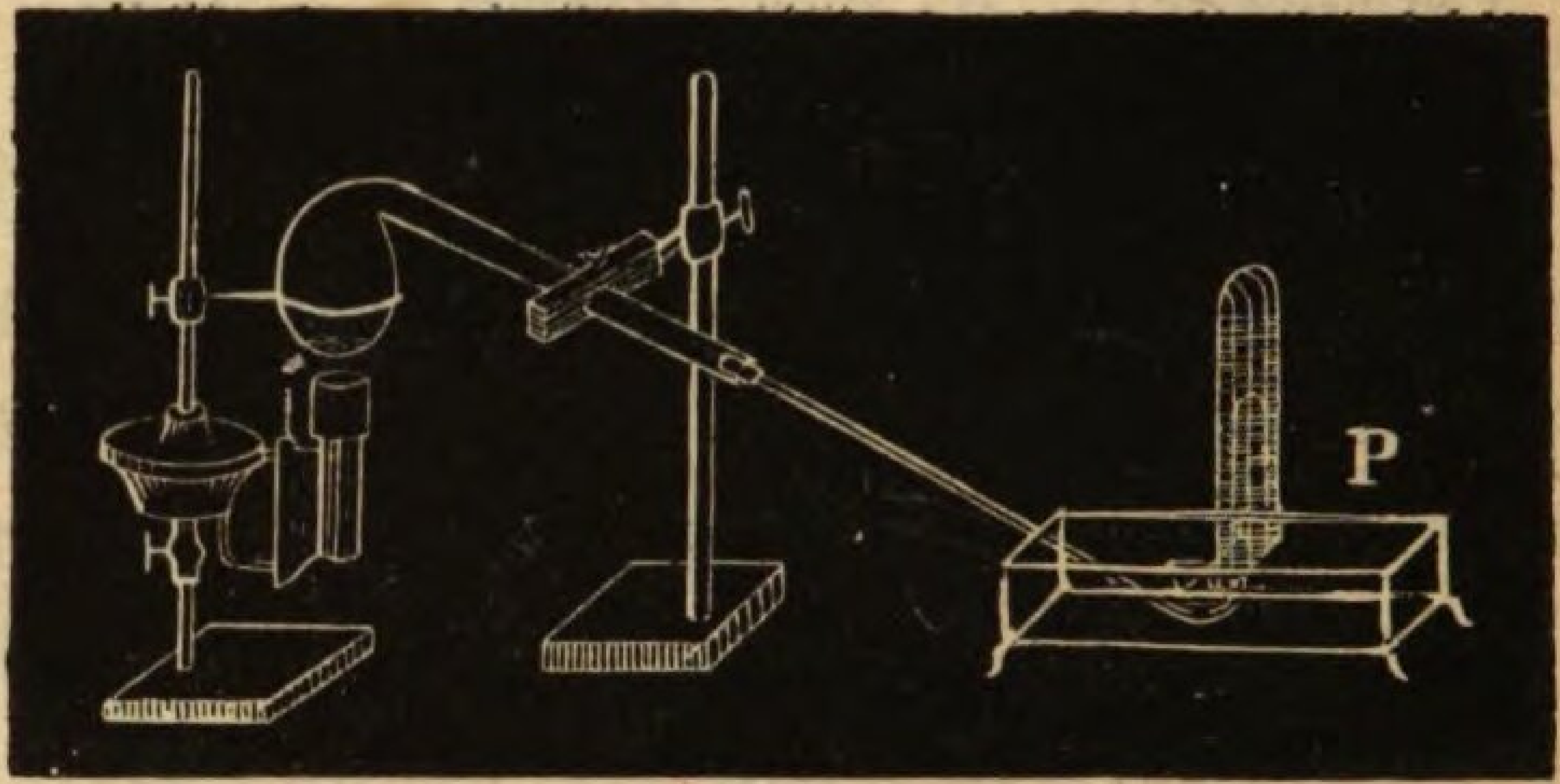
Der Sauerstoff oder das Oxygengas ist ein geruch-, geschmack- und farbloses Gas, das unter jedem Druck und unter jeder Temperaturerniedrigung im gasförmigen Aggregatzustande verharrt, man nennt ein solches Gas ein permanentes, zum Unterschiede von den coercibլen, welche unter den erwähnten Bedingungen tropfbar flüssig oder fest werden können. Es unterhält das Athmen und das Verbrennen, brennt aber selbst nicht. Es verbindet sich mit allen übrigen Elementen, ausgenommen mit Fluor. Bei Zersetzungen von Verbindungen durch Galvanismus scheidet sich der Sauerstoff stets an der Anode (am positiven Pole) ab und verhält sich demnach — electrisch. Eigenschaften.

Man kann den Sauerstoff aus seinen Verbindungen auf vielerlei Weise abscheiden, die gebräuchlichsten Methoden sind, ihn aus chlorsaurem Kali, Braunstein und Quecksilberoxyd darzustellen. Darstellungsart.

Zur der Darstellung aus chlorsaurem Kali schüttet man dieses Salz in eine nichttubulirte Retorte, verbindet mit derselben eine gebogene Glasröhre, die in die pneumatische Wanne unter die Flüssigkeit führt, und erhitzt den Apparat mit einer Spirituslampe sehr vorsichtig. Wenn durch die Hitze die Luft aus der Retorte ausgetrieben ist und Sauerstoffgas sich zu entwickeln beginnt, was man daran erkennt, daß ein glühendes Holzspänchen mit dem Gase in Berührung gebracht, sogleich sich entzündet, so

fängt man das Gas entweder in Glascylindern oder in einem Gasometer auf.

Fig. 32.



Die Theorie des hierbei stattfindenden Processes ist folgende. Das chlorsaure Kali besteht aus Chlorsäure und Kali, die Chlorsäure wieder aus einem Aequivalent Chlor und fünf Aequivalenten Sauerstoff, das Kali aus einem Aequivalent Kalium und einem Aequivalent Sauerstoff. Der Sauerstoff in der Chlorsäure hat nur sehr wenig Verwandtschaft zum Chlor, und starkes Erhitzen ist schon hinreichend, beide von einander zu trennen; hätten wir also hier nur Chlorsäure so müßten wir 5 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Chlor erhalten; es ist aber noch Kali da, dessen Sauerstoff zum Kalium so große Verwandtschaft hat, daß beide selbst durch das stärkste Glühen nicht von einander getrennt werden können, das Chlor der Chlorsäure hat aber nun zum Kalium noch größere Verwandtschaft als der Sauerstoff, es wird daher auch der Sauerstoff des Kali's ausgetrieben, der sich mit dem Sauerstoff der Chlorsäure vereinigt, so daß wir 6 Aequivalente Sauerstoffgas erhalten, während Chlor und Kalium als nicht flüchtiges Chlorkalium in der Retorte zurückbleiben. — Chlorsaures Kali zerfällt also bei diesem Proceß in Chlorkalium und sechs Aequivalente Sauerstoff.

Wollen wir diesen Proceß durch eine stöchiometrische Gleichung ausdrücken, so müssen wir setzen:

$$KO, Cl\,O_5 = K\,Cl + 6\,O.$$

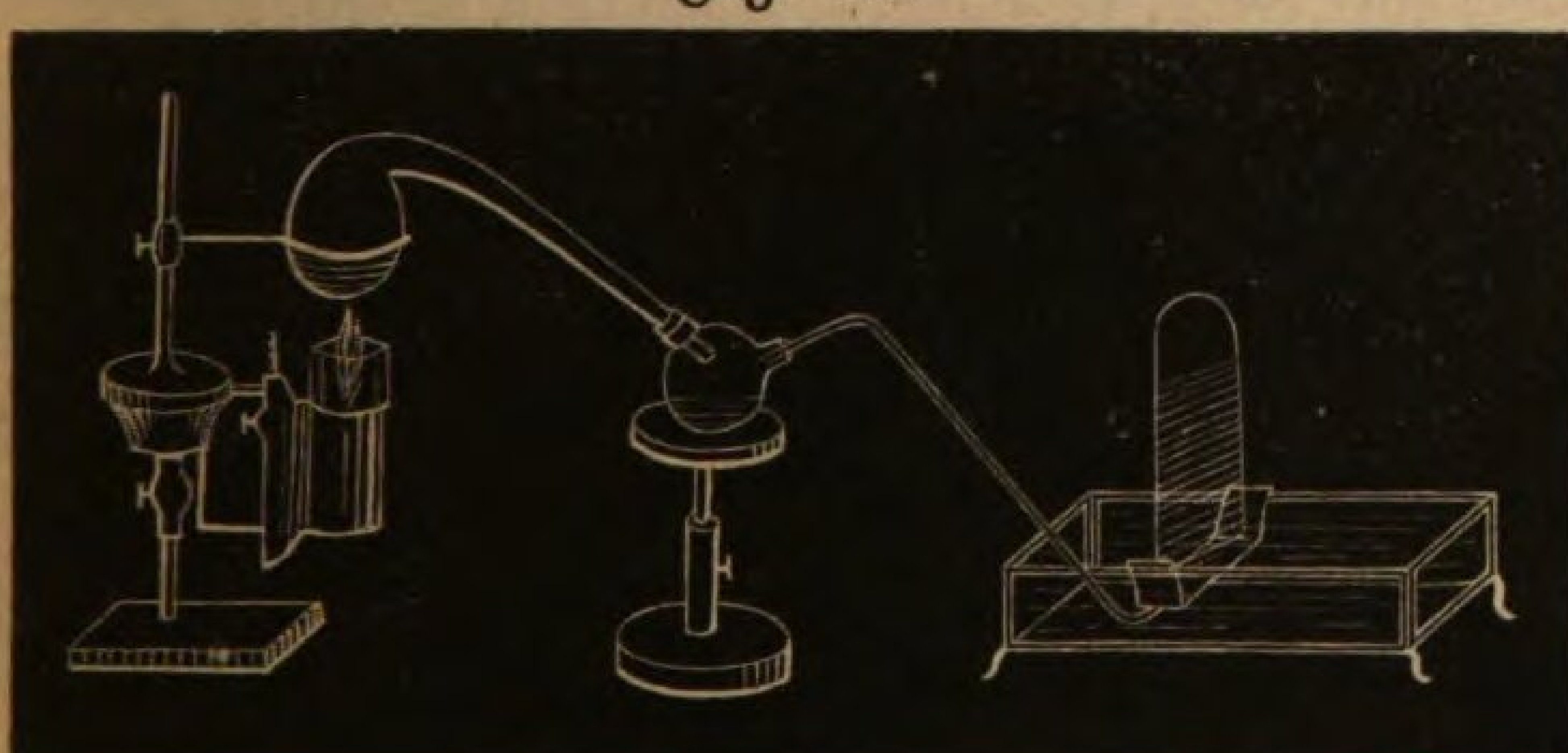
Aus dem **Braunstein** oder dem **Mangansuperoxyd** läßt sich Sauerstoff auf zweierlei Weise darstellen, entweder durch bloßes Erhitzen in einer eisernen Retorte, oder durch Uebergießen von Braunstein mit Schwefelsäure, und Erhitzen. In dem ersten Falle bekommen wir das Drittel des im Braunstein enthaltenen Sauerstoffs, im zweiten genau die Hälfte.

Die Formeln, welche den Proceß ausdrücken, sind folgende:

1) $\overbrace{3\,Mn\,O_2}^{\text{Mangansuperoxyd}} = Mn_3\,O_6$; diese Menge giebt beim Erhitzen $\overbrace{2\,O}^{\text{Sauerstoff}} + \overbrace{Mn_3\,O_4}^{\text{Manganoxydoxydul}}$

2) $\overbrace{Mn\,O_2}^{\text{Mangansuperoxyd}} + \overbrace{S\,O_3}^{\text{Schwefelsäure}}$ giebt beim Erhitzen $\overbrace{O}^{\text{Sauerstoff}} + \overbrace{Mn\,O,\,S\,O_3}^{\text{schwefelsaures Manganoxydul}}$.

Fig. 33.



Das **Quecksilberoxyd**, (Hg O) dient ebenfalls z. Darstellung von sehr reinem Sauerstoffgas.

Beistehende Figur zeigt die Zusammenstellung des zu dieser Entwickelung dienenden Apparates. Das Quecksilberoxyd wird in eine kleine Glasretorte gebracht, letztere mit einer Vorlage mit zwei Oeffnungen verbunden, aus welchen die Gasentwickelungsröhre in die pneumatische Wanne führt.

Das Quecksilberoxyd zerfällt in der Dunkelrothglühhitze in seine Bestandtheile, in Quecksilber und in Sauerstoff, beide entweichen gasförmig, das Quecksilber condensirt sich in der mittelen

Vorlage, während der Sauerstoff ebenso wie bei dem vorhergehenden Apparate in passenden Gefäßen aufgefangen wird.

Außerdem läßt sich der Sauerstoff noch durch Erhitzen von saurem chromsauren Kali mit Schwefelsäure, unrein durch Glühen von Salpeter, so wie aus dem Wasser durch Zersetzen desselben mittelst der galvanischen Säule abscheiden.

Oxydationsstufen.

Wenn sich ein Körper mit Sauerstoff verbindet, so nennt man diesen Vorgang *Oxydation* und den mit Sauerstoff verbundenen Körper einen *oxydirten Körper* oder ein *Oxyd*.

Ein oxydirter Körper oder ein Oxyd kann entweder sein eine Base, eine Säure oder ein indifferenter Körper.

Ein Oxyd ist eine Base, wenn sich dasselbe mit einer Säure zu einer Verbindung vereinigt, die wir *Salz* nennen und den electropositiven Bestandtheil desselben ausmacht.

Eine Säure ist umgekehrt derjenige oxydirte Körper, welcher mit einer Base ein *Salz* bildet. Die Säure bildet den electronegativen Bestandtheil des Salzes:

Der Character eines indifferenten Oxydes ist, daß sich dasselbe *mit keiner Säure und keiner Base direct zu einem Salze* vereinigen kann. Damit eine Vereinigung stattfinde, muß entweder das Oxyd Sauerstoff aufnehmen oder abgeben.

Oxyd und Oxydul.

Wenn sich ein Element in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigt und beide Oxydationsstufen sich als Basen erhalten, so unterscheidet man Oxyd und Oxydul und bezeichnet mit dem Namen Oxyd diejenige, welche am meisten und mit Oxydul die, welche am wenigsten Sauerstoff enthält.

Beispiele: Eisen (Fe) verbindet sich mit 1 At. Sauerstoff zu Eisenoxydul ($Fe\,O$) aber auch mit $1^1/_2$ zu Eisenoxyd; da wir Aequivalente nicht theilen können, so dürfen wir die Formel des Eisenoxydes nicht schreiben $Fe\,O_{1^1/_2}$, sondern müssen dieselbe verdoppeln zu $Fe_2\,O_3$.

Mangan verhält sich wie Eisen, es bildet MnO Manganoxydul und Mn_2O_3 Manganoxyd.

Indifferente Oxyde.

Es giebt zwei Arten von indifferenten Oxyden, nämlich solche, welche zu wenig und solche, die zu viel Sauerstoff enthalten, um sich mit einer Säure verbinden zu können. Diejenigen, die zu wenig enthalten, heißen Suboxyde. Beim Zusammenbringen mit Säuren nehmen sie entweder Sauerstoff aus derselben auf, oder sie zersetzen sich in eine höhere basische Oxydationsstufe und Metall.

Solche Oxyde, die zuviel Sauerstoff enthalten, um mit einer Säure ein Salz bilden zu können, geben beim Erhitzen mit gewissen Säuren diesen überschüssigen Sauerstoff ab und verwandeln sich dadurch in eine basische Oxydationsstufe. Diese indifferenten Oxyde heißen Superoxyd, Hyperoxyde oder Ueberoxyde.

Solche Oxyde sind Mangansuperoxyd, MnO_2, Bleisuperoxyd PbO_2 und Pb_3O_4. Auf diesem Verhalte des Mangansuperoxydes beruht die Darstellung der Sauerstoffs aus dem Braunstein vermittelst Schwefelsäure.

Saure Oxyde oder Säuren.

Saure Oxyde sind diejenigen oxydirten Körper, welche gegen Basen sich gewöhnlich als Säuren verhalten und mit den ersteren Salze bilden. Viele Elemente verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff zu Säuren, so haben wir z. B. das Mangan, das mit dem Sauerstoff, die Mangansäure MnO_3 und die Uebermangansäure Mn_2O_7 bildet; Schwefel verbindet sich mit dem Sauerstoff in wenigstens acht Verhältnissen, Kohlenstoff mit dem Sauerstoff in sechs Verhältnissen zu Säuren.

Verbindung von Basen in Basen, und von Säuren in Säuren.

Die Basen können sich unter einander, ebenso, wie die Säuren verbinden. Wie es schon bei Gelegenheit der electrochemischen Theorie angegeben wurde, verhält sich, wenn zwei gleichnamige Körper, wie Basen sich verbinden, derjenige, welcher am wenigsten electropositiv ist, als electronegativer Körper. Bei den Säuren ist es umgekehrt.

Beispiele. Thonerde ist eine Base, Kali ebenfalls. Wir können aber Thonerde in Kali lösen und eine Verbindung erhalten, in welcher sich die Thonerde als Säure verhält, wir könnten demnach die Verbindung als ein thonsaures Kali (Kalialuminat, $Al_2O_3 + 3KO$) bezeichnen.

Die Säure eines selten vorkommenden Metalls, des Molybdäns, die Molybdänsäure, kann mit Schwefelsäure eine Verbindung eingehen, in welcher sich die Molybdänsäure als Base verhält ($MoO_3 + 2SO_3$).

Sättigungscapacität der Sauerstoffsäuren.

Jede Säure bedarf eine gewisse Menge Base, um damit ein Salz zu bilden, diese Menge ist zu ihrer Sättigung (Saturation) erforderlich. Die Sättigungscapacität heißt die Menge Sauerstoff, welche in einer Base enthalten sein muß, um mit 100 Theilen jener Säure ein Neutralsalz zu bilden. Sagt man z. B. die Sättigungscapacität der Schwefelsäure (SO_3) sei = 20, so heißt das mit andern Worten: 100 Th. Schwefelsäure enthalten 60 Th. Sauerstoff; da sich nun die Schwefelsäure mit den Basen in der Menge verbindet, daß der Sauerstoff der Säure (SO_3) das dreifache von dem der Base (z. B. Kali KO) ausmacht, so bedürfen 100 Th. Schwefelsäure zur Sättigung diejenige Menge einer Base, welche $\frac{60,0}{3} = 20$ Th. Sauerstoff enthält. Die Zahl 20 heißt nun die Sättigungscapacität der Schwefelsäure.

Da nun sich in den Verbindungen der Schwefelsäure mit Basen, der Sauerstoff desselben wie 3 : 1 verhält, so ist der Sauerstoffgehalt in allen Basenmengen, die ein Aequivalent Schwefelsäure sättigen, ganz derselbe.

Für jede Säure ist natürlich die Sättigungscapacität eine verschiedene. Die der Kohlensäure CO_2 würde sein 36,36, die der Salpetersäure NO_5 14,8.

Salze.

Unter einem Salze versteht man die Verbindung,

welche aus der Vereinigung einer Säure mit einer Base entsteht.

Nach Berzelius kommt der Name Salz jedem zusammengesetzten Körper zu, dessen Elemente gegenseitig ihre electrochemischen Eigenschaften vollständig vernichten; nach dieser Erklärung würde z. B. das Kochsalz, aus Chlor und Natrium bestehend, zu den Salzen gerechnet werden müssen, weil hier ein electropositiver Körper sich mit einem electronegativen zu einem electroindifferenten Körper verband, während nach andern Ansichten das Kochsalz nur zu den binären Verbindungen gerechnet werden muß.

Es ist hier zu bemerken, daß Salz nicht nur aus Sauerstoffsäuren und Sauerstoffbasen, sondern überhaupt aus allen Basen und Säuren gebildet werden können. Wir werden in der Folge sehen, daß der Sauerstoff der Sauerstoffbasen und Sauerstoffsäuren durch andere Elemente, wie z. B. durch Schwefel, Selen, Tellur ersetzt sein kann, wir müssen deßhalb genau unterscheiden zwischen Sauerstoffbasen, Schwefelbasen (Sulfobasen), Sulfosäuren, Sauerstoffsalzen, Sulfosalzen u. s. w.

Vor der Hand betrachten wir nur die Salze als Sauerstoffsalze; und definiren sie als Verbindungen electropositiven Sauerstoffverbindungen mit eletronegativen. Sauerstoffsalz.

Man theilt die Salze ein in neutrale, saure und basische Salze, an welche sich die Doppelsalze anschließen.

Ein neutrales Salz ist ein solches, in welchem sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base, wie die Zahl der Sauerstoffäquivalente in der Säure zu der Zahl der Sauerstoffäquivalente in der Base verhält. Es entsteht demnach durch die Vereinigung von ein Aeq. Base mit einem Aeq. Säure, wenn das Aequivalent Base ein Aequiv. Sauerstoff verhält.

Beispiel. In den salpetersauren Neutralsalzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base, wie 5 : 1, weil die

Salpetersäure zusammengesetzt ist NO_5. Ein salpetersaures Salz wird deßhalb die Formel haben $NO_5 + RO$ *).

In den neutralen schwefelsauren Salzen ist das Verhältniß wie 3 : 1, denn die Formel des schwefelsauren Eisenoxyduls ist $Fe\,O, SO_3$, die des schwefelsauren Eisenoxydes $Fe_2\,O_3 + 3\,SO_3$ $\left(\frac{3:9}{3} = 1 : 3\right)$.

Saure und basische Salze.

In den sauren Salzen beträgt die Menge der Säure gewöhnlich das Doppelte der Säuremenge und in den basischen Salzen die Menge der Base das Doppelte oder Mehrfache der Basenmenge in den Neutralsalzen.

Saure Salze. In den sauren schwefelsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base, wie 6 : 1, denn zweifach oder saures schwefelsaures Kali = $S_2\,O_6 + KO$.

Beispiele von gebräuchlichen sauren Salzen sind: zweifach oder doppelt kohlensaures Natron (Natron bicarbonicum), doppelt borsaures Natron oder Borax, doppelt weinsaures Kali oder Cremor tartari.

Basische Salze sind seltner, als die sauren Salze. Besonders die Salpetersäure liefert uns einige Beispiele derselben. Während in den neutralen Salzen der Salpetersäure der Sauerstoff der Säure zu dem der Base sich wie 5 : 1 verhält, ist das Verhältniß wie 10 : 3 in dem salpetersauren Quecksilberoxydul $(\dot{Hg}_3\,\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdots}{N}}_2)$ wie 5 : 2 in dem löslichen basischen salpetersaurem Quecksilberoxyd $(\dot{Hg}_2\,\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdots}{N}})$. Eins der bekanntesten basischen Salze ist das basisch salpetersaure Wismuthoxyd (Magisterium Bismuthi), $4\,Bi\,O_3 + 3\,NO_5$.

---

*) RO bezeichnet stets eine Base, aus 1 Aeq. Metall und 1 Aeq. Sauerstoff bestehend, wie KO, Ca O, Fe O; $R_2\,O_3$ eine Base, aus 2 Aeq. Metall und 3 Aeq. Sauerstoff bestehend, wie $Fe_2\,O_3$, $Al_2\,O_3$.

Doppelsalze könnten entweder bestehen aus einer Base und zwei Säuren, zwei Säuren und eine Base und endlich, wiewohl sehr selten, aus zwei Säuren und zwei Basen. Doppelsalze.

Ein Beispiel der ersten Art ist die Verbindung, welche man durch Auflösen und Abdampfen von Cremor tartari mit Borsäure erhält und unter dem Namen Tartarus boraxatus in einigen Ländern officinell ist; sie besteht aus Weinsäure, Borsäure und aus Kali.

Ein Beispiel der zweiten Art ist der Brechweinstein, der aus einer Säure, der Weinsäure und zwei Basen, dem Kali und dem Antimonoxyd besteht, ferner der Alaun aus Schwefelsäure, Thonerde und Kali oder Ammoniak bestehend, so wie das bekannte Mineral, der Feldspath, welches Kieselsäure, Thonerde und Kali enthält.

Die ältere Bezeichnungsweise und Eintheilung der Salze, nach welchen ein Neutralsalz sich gegen Lakmus- und Curcumapapier indifferent, ein saures Salz gegen Lakmuspapier röthend und ein basisches Salz gegen Curcumapapier bräunend verhalten müsse, ist längst als nicht stichhaltig verworfen worden. Nach der erwähnten Eintheilung kommt die Neutralität der Salze gegen Pflanzenfarben nicht in Betracht; es giebt neutrale Salze, wie schwefelsaures Eisenoxydul, die sauer reagiren, während andere eben so neutrale, wie kohlensaures Kali und Natron alkalisch reagiren. Saure Salze sogar reagiren zuweilen alkalisch. Beispiel: zweifach kohlensaures Natron.

Wenn sich irgend ein Element unter starker Wärme- und Lichtentwickelung mit Sauerstoff verbindet, so sagt man, der Körper verbrennt. Ein verbrannter Körper ist demnach ein oxydirter Körper. Der Proceß selbst heißt die Oxydation oder Verbrennung. Der Sauerstoff ist ein Verbrennungsunterhalter, ein Zünder oder ein Combustor. Außer diesem können von den Elementen noch das Verbrennen unterhalten: Verbrennung.

Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Arsenik, Selen, Tellur. Alle übrigen Elemente sind cambustible oder verbrennliche Körper. Der erste, welcher eine Erklärung der Verbrennungstheorie versuchte, war Stahl, seiner Theorie zufolge sind alle Körper zusammengesetzt aus einem Feuergeist, dem Phlogiston, das beim Verbrennen entweicht und Ursache der Verbrennung ist, und einem Kalk, einer Erde und einer Säure, die nach dem Verflüchtigen des Phlogistons zurück bleibt. Den Verbrennungsproceß, durch welchen der Feuergeist ausgetrieben wurde, nannte man das Dephlogisticiren. Lavoisier (guillotinirt zu Paris) befreite die Chemie von dieser Hypothese. Noch vor der Entdeckung des Sauerstoffs durch Priestley und Scheele hat er durch sorgfältige Versuche gefunden, daß ein verbrennender Körper aus der Luft etwas aufnehme und gerade um so viel schwerer würde, als er derselben entzieht. Nach der Entdeckung des Sauerstoffs erkannte er sogleich in demselben das Princip, welches die Verbrennung hervorruft, und begründete die antiphlogistische Chemie, die im Wesentlichen noch heute gilt.

Erscheinungen bei der Verbrennung.

Das Verbrennen geschieht, wie schon angegeben wurde, meistens unter Feuererscheinung, die indeß bei verschiedenen Körpern auch eine ganz verschiedene ist. Während manche Substanzen die Eigenschaft haben, nur bei höhere Temperatur sich mit Sauerstoff verbinden zu können, entzünden sich manche schon bei gewöhnlicher Temperatur und werden dann Pyrophore oder Selbstzünder genannt.

Beispiel. Höchst fein zertheiltes metallisches Eisen entzündet sich an der Luft und verbrennt zu Eisenoxydul. Während gewisse Elemente nur unter Erglühen verbrennen, wie Kohle, Eisen und mehrere Metalle, findet man bei Substanzen, die noch vor oder während des Verbrennens in einen gasförmigen Zustand übergehen und dann mit vergrößertem Volumen, als Dampf oder

Gas verbrennen, auch eine größere Lichterscheinung, die man Flamme nennt.

Die Flamme erlangt ihre bekannte Form durch den Druck der sie umgebenden Luft, indem letztere als gasförmiger und durch die Wärme leichter gewordener Körper verdrängt, und zum Aufsteigen gezwungen wird. Bei verschiedenen Körpern und bei verschiedenen Temperaturen ist auch die Flamme verschieden gefärbt, Borsäure ertheilt z. B. der Spiritusflamme eine grüne, Strontianatronsalz eine rothe, Natronsalz eine gelbe Färbung u. s. w. Wir haben dadurch oft ein gutes Mittel, an der Färbung der Flamme gewisse Substanzen zu unterscheiden und zu erkennen. Das Leuchten der Flamme wird vermehrt, wenn man feste Körper in dieselbe fallen läßt, wie Asbest, Zinkoxyd u. s. w., ebenso wird die Flamme verstärkt, wenn man dieselbe auf ein Stückchen Kalk leitet, weßhalb man dieses Verfahren zu Leuchtsignalen anwendet. Bringt man ein größeres Stück Metall in die Flamme, als sie im Glühen erhalten kann, so wird das Leuchten und die Verbrennung vermindert (Davy's Sicherungslampe). Körper, die mit Flamme zu brennen fähig sind, können aber auch ohne Flamme brennen, wenn fortwährend so viel Wärme abgeleitet wird, daß nur die zur Unterhaltung des Verbrennungsprocesses auf bestimmtern Punkten erforderlich übrig bleibt (Glühlampe). Die Flamme.

Fig. 34.



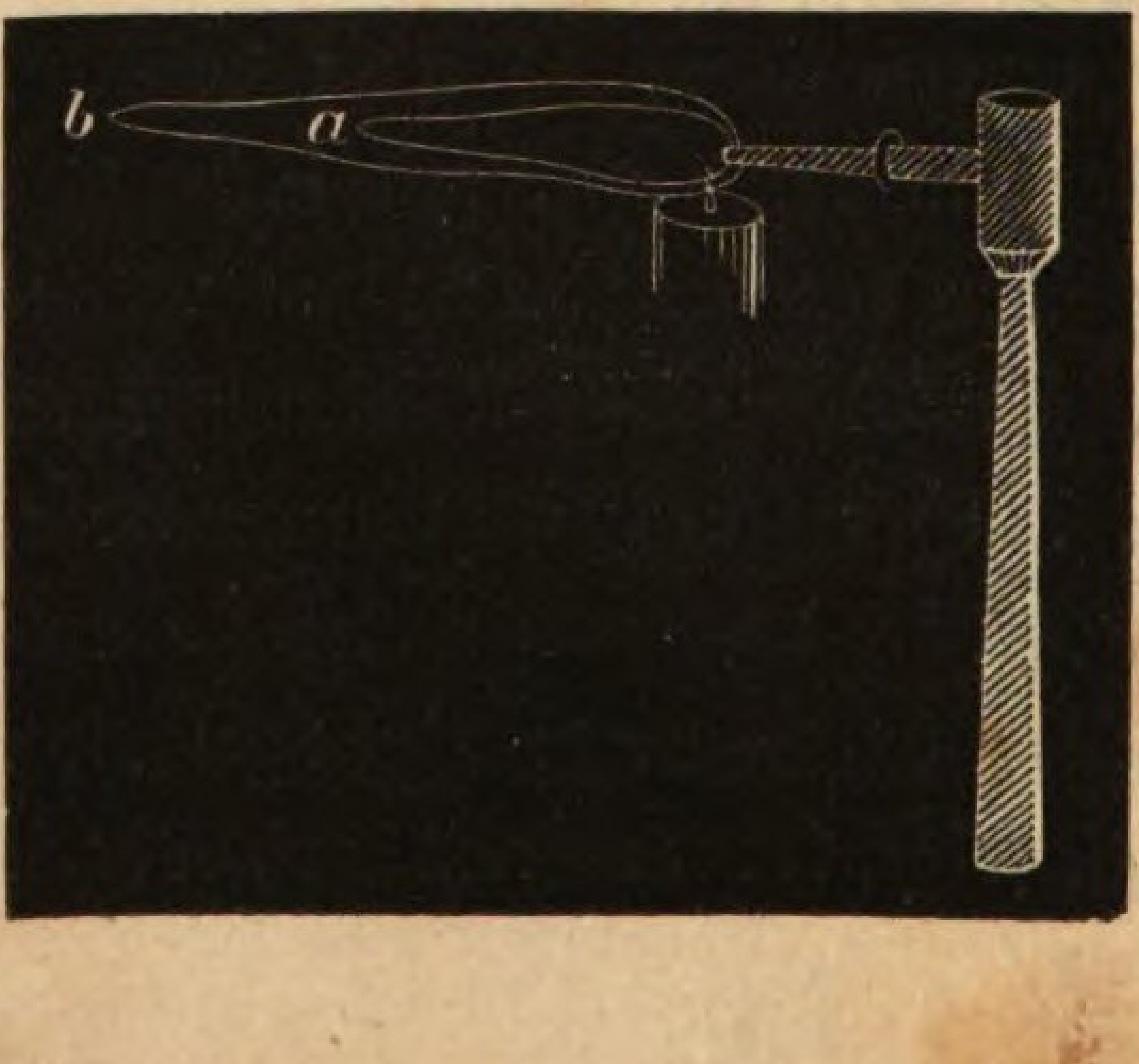
In einer Kerzen- oder Oelflamme kann man folgende Theile unterscheiden, 1) einen dunkeln, kegelförmigen Kern im Innern a, mit seiner Basis unmittelbar über dem Docht, 2) am Dochte und an den Seiten desselben einen hellblauen Theil der Flamme b b, 3) einen sehr hellleuchtenden, weißen Theil c, welcher den dunkeln Kegel a umgiebt und sich über ihn emporhebt und zuspitzt. Die Erklärung ist folgende: aus dem Fett, Wachs, Kerzenflamme.

Oel u. s. w. entwickeln sich in der Hitze brennbare Gase, welche besonders aus Kohlenwasserstoffgas bestehen; diese Gase verbrennen, so wie sie mit der Luft in Berührung kommen, an der Oberfläche. Das an dem untern Theile der Flamme brennende Gas ist nicht so bedeutend erhitzt, daher die blaue Flamme an diesem Punkte. Weiter oben scheidet sich aus den Kohlenwasserstoffen, im dunklen innern Flammenkegel, Kohlenstoff aus, der weißglühend wird und den leuchtenden Theil der Flamme c bildet. Die äußere Schicht der Flamme nennt man wohl auch die **Oxydationsflamme** und den innern nicht brennenden und nicht leuchtenden Theil die **Desoxydations-** oder **Reductionsflamme**. Bringt man in die Oxydationsflamme einen leicht oxydirbaren Körper, z. B. ein Stückchen Zinn, so wird dasselbe bald oxydirt, weil der Körper durch die Hitze der Flamme erhitzt und demselben aus der atmosphärischen Luft dem erforderlichen Sauerstoff dargeboten wird. Bringt man hingegen in den innern Theil der Flamme ein leicht reducirbares Oxyd, wie Bleioxyd, so wird dasselbe bald metallisch werden, weil hier das Oxyd seinen Sauerstoff als den Kohlenstoff oder an das Kohlenoxyd abgiebt.

Löthrohrflamme.

Von der Kerzenflamme unterscheidet sich wesentlich die Löthrohrflamme; während erstere aus brennbaren Gasen besteht, die nur an der Peripherie brennen, ist dagegen die Löthrohrflamme ein Gemisch von brennbarem Gase und eingeblasener atmosphärischer Luft, welches auch im Innern der Flamme verbrennt. Der nicht brennende Theil ist auch im Innern der Flamme als ein dunkler Kern sichtbar. An der Spitze dieses Kegels bei b ist die stärkste Hitze; hier ist also die Stelle, an welcher die Löthrohrflamme am meisten

Fig. 35.



als Oxydationsflamme zu wirken geeignet ist. Als Reductionsflamme dient auch hier der dunkle Theil der Flamme a, eine bessere Reductionsflamme erhält man aber, wenn das Löthrohr mit seiner Oeffnung in der Spitze nicht tief in die Flamme eingesenkt, und dann das zu reducirende Oxyd auf die Kohle so gebracht wird, daß es von der Flamme gänzlich umschlossen wird.

Wasserstoff. (H)

(Aequivalent = 1; specif. Gewicht = 0,068.)

Der Wasserstoff oder das Hydrogengas (d. i. das Wasser erzeugende Gas) findet sich in größter Menge an Sauerstoff gebunden im Wasser, in geringer Menge an Chlor und Schwefel gebunden, als Salzsäure und Schwefelwasserstoff in vulkanischen Gegenden und außerdem als Bestandtheil in den meisten thierischen und vegetabilischen Stoffen. Wasserstoff. Vorkommen.

Es bildet ein permanentes, geruch-, geschmack- und farbloses Gas, das vierzehn mal leichter, als die atmosphärische Luft ist; es bricht sehr stark das Licht und löst sich im Wasser kaum auf. Es läßt sich entzünden und verbrennt an der atmosphärischen Luft oder im Sauerstoffgas mit blauer, wenig leuchtender Flamme. Ein Gemenge von gleichen Volumen Luft und Wasserstoff bildet das Knallgas oder die Knallluft, welche beim Nähern an einen brennenden Körper mit der größten Heftigkeit unter Lichtentwickelung detonirt, indem sich dabei Wasser bildet. Sauerstoff wirkt, wie die atmosphärische Luft, nur weit heftiger. Eigenschaften.

Wenn man einen Strom von Wasserstoffgas anzündet und über die Flamme eine weite Glasröhre hält, so bemerkt man bald, daß die Flamme sich verlängert und flackert, zu gleicher Zeit entsteht eine Reihe von Verpuffungen, welche so schnell auf einander folgen, daß dadurch ein ununterbrochener Ton hervorgebracht Chemische Harmonika.

Fig. 36.



wird, dessen Höhe je nach der Größe des Cylinders und je nachdem man den Cylinder tiefer oder höher hält, variirt. (Electrische Pistole.)

Die Flamme des brennenden Wasserstoffgases ist an sich, wie schon bemerkt wurde, wenig leuchtend, sie wird es aber sogleich, sobald man einen festen Körper, einen Platindraht oder Amianth hineinbringt.

Der Wasserstoff verbindet sich direct mit Chlor, selbst in der Kälte, wenn man das Gemenge dem directen Sonnenlichte aussetzt; die Verbindung geht augenblicklich unter Explosion vor sich.

Wasserstoff-feuerzeug.

Unter dem Einflusse des Platinschwammes entzündet sich der Wasserstoff. Der Platinschwamm ist fein zertheiltes metallisches Platin, das die Eigenschaft hat, eine große Menge Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft zu entziehen und in seinen Poren zu verdichten, leitet man auf diesen Platinschwamm einen Strom Wasserstoffgas, so verbindet sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff, unter Mitwirkung des Platinschwammes als prädisponirendem Körper, zu Wasser; diese Verbindung geht unter so großer Wärmeentwickelung vor sich, daß das Platin ins Glühen kommt, und das darauf geleitete Wasserstoffgas wird daher entzündet. Auf den eben beschriebenen Vorgang gründet sich das Döbereiner'sche Wasserstofffeuerzeug.

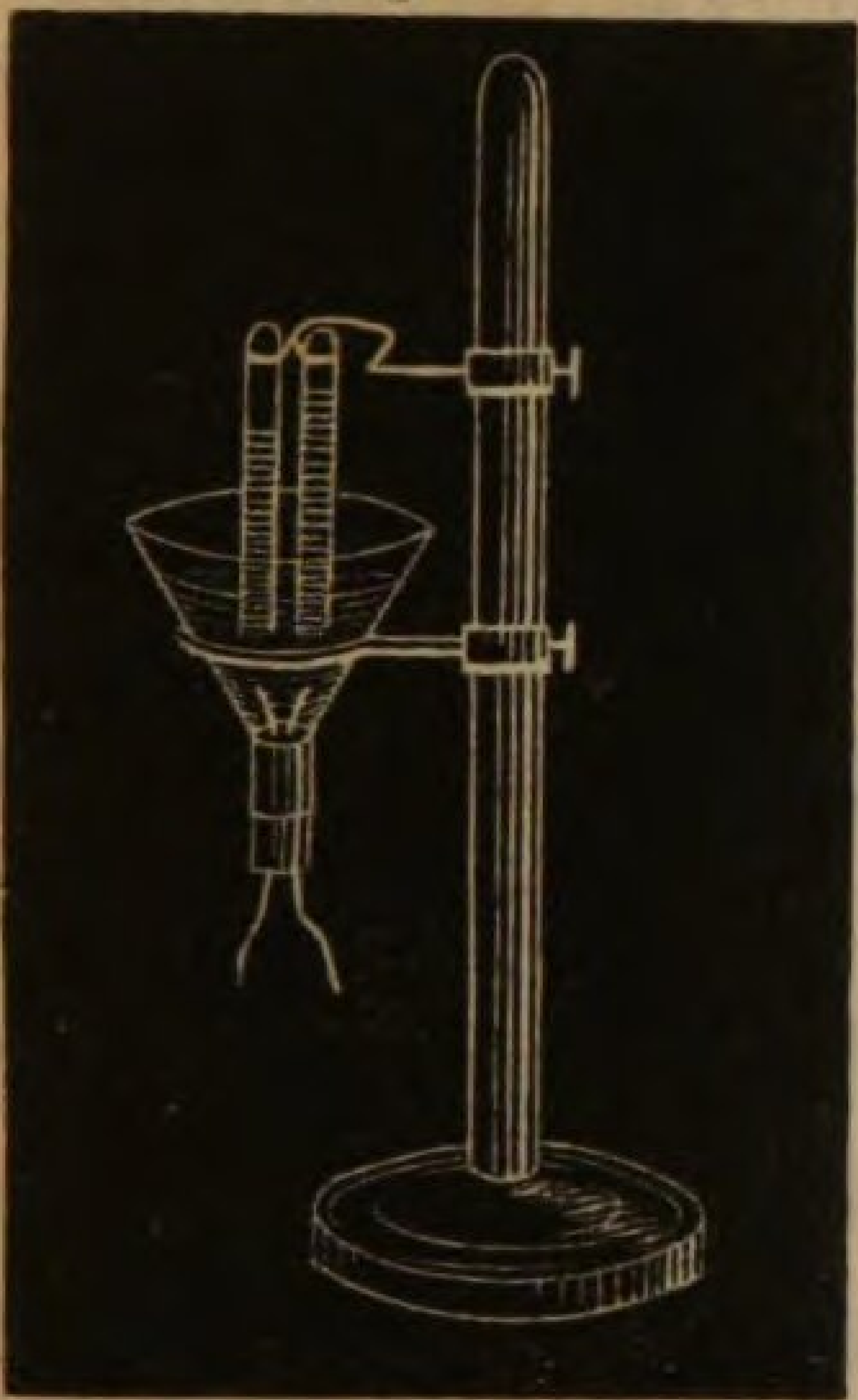
Darstellungsart.

Man stellt den Wasserstoff aus der Verbindung dar, in welcher derselbe in größter Menge enthalten ist, nämlich aus dem Wasser.

Durch Galvanismus.

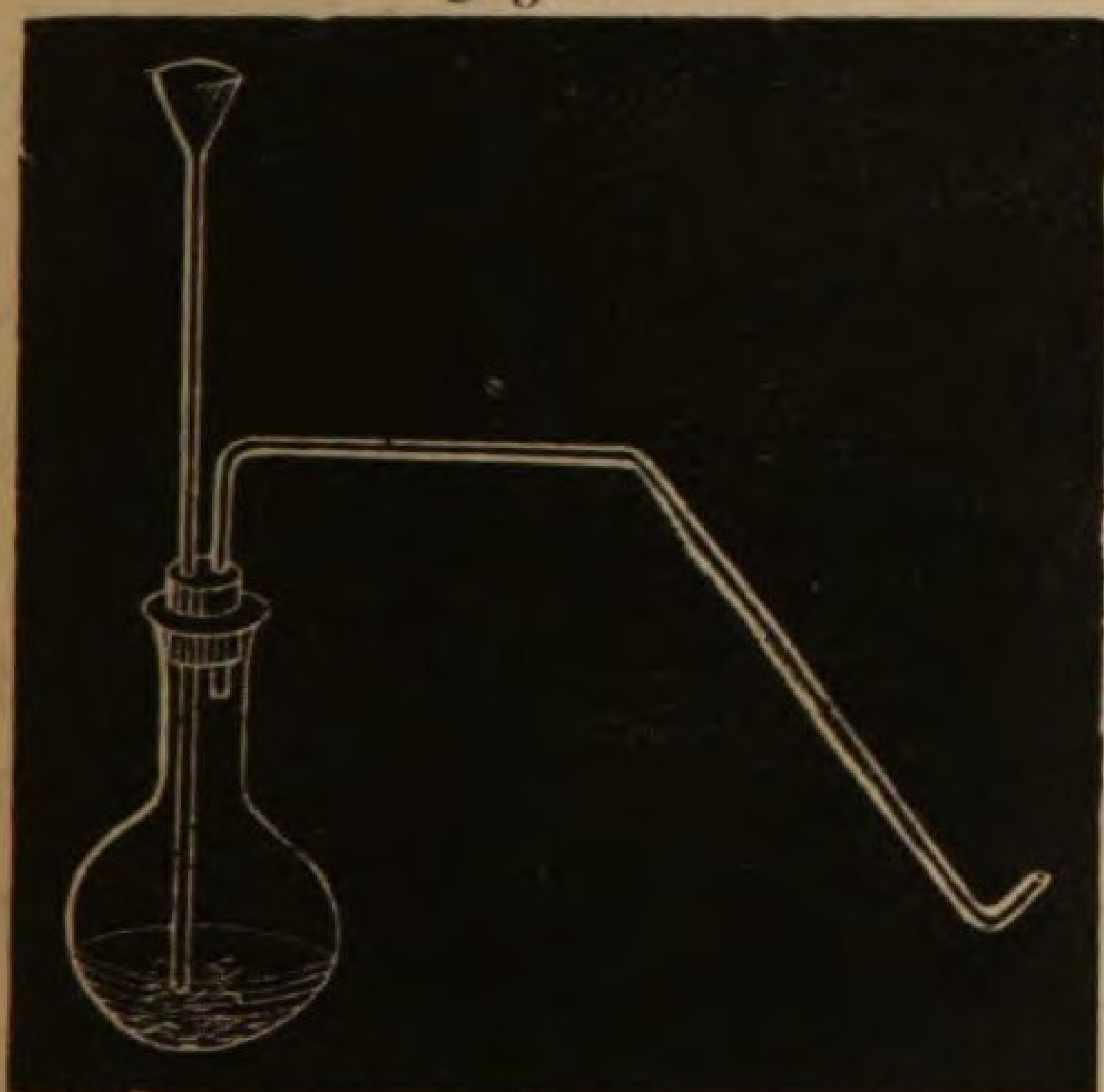
Dieß kann entweder geschehen, indem man das Wasser durch die galvanische Säule oder durch irgend einen andern Apparat, vermittelst welchem Electromagnetismus erzeugt wird, zersetzt.

Fig. 37.



Dies geschieht, wie es auch schon früher bei Gelegenheit der Electrolyse angegeben wurde, indem man Wasser durch einige Tropfen Schwefelsäure ansäuert und in den Trichter des nebenbeiverzeichneten Apparates bringt. Verbindet man die beiden Drähte mit den beiden Polen des galvanischen Apparates, so wird das Wasser in seine Bestandtheile zersetzt, so daß zwei Volumina Wasserstoff an der Kathode und ein Volumen Sauerstoff an der Anode auftreten.

Fig. 38.

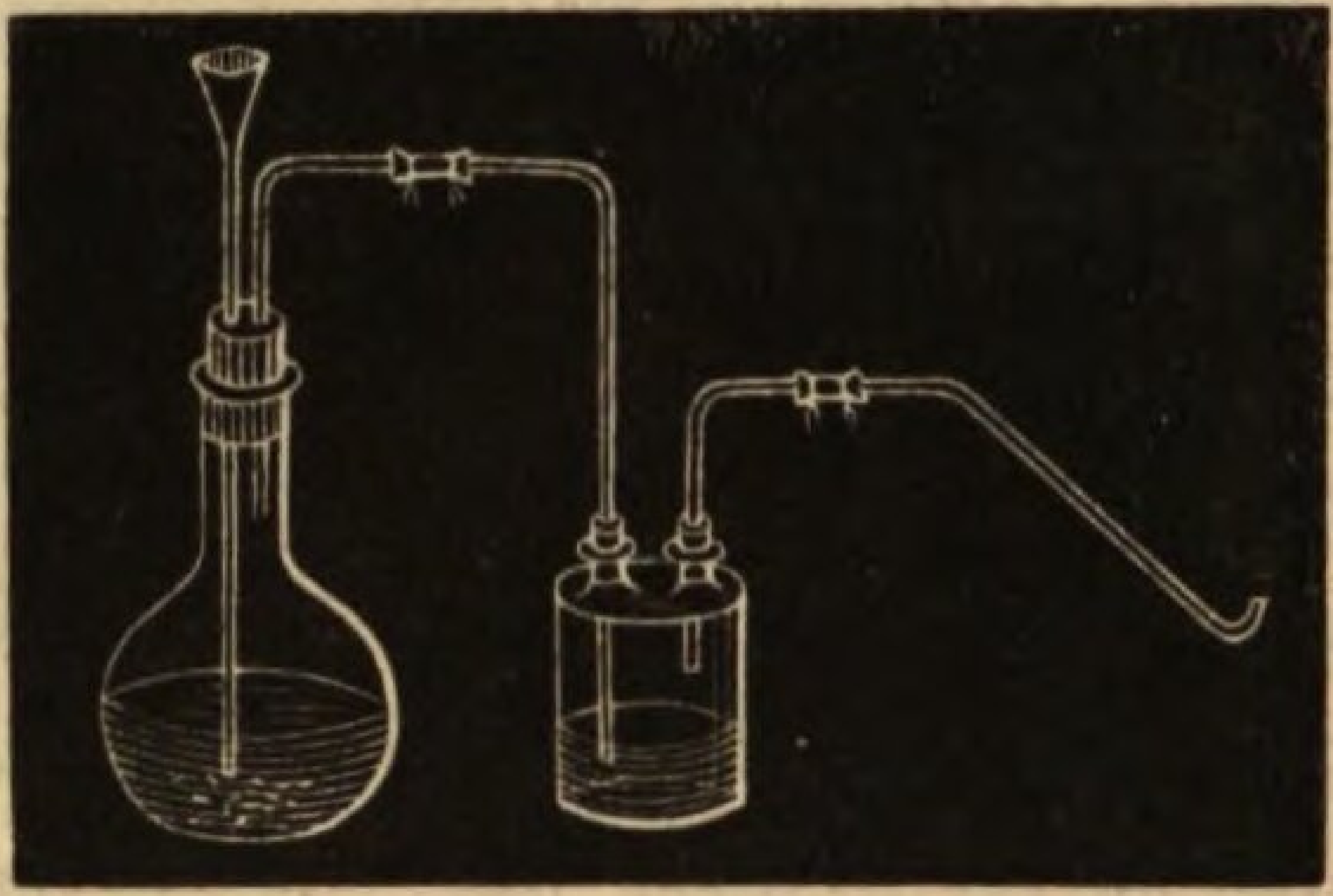


Durch Zink und Schwefelsäure.

Der gebräuchlichste, einfache Apparat zur Wasserstoffentwickelung ist der, welchen die nebenbeistehende Abbildung zeigt. Er besteht aus einem einfachen Gasentwickelungsapparat, in dessen Flasche man metallisches Zink oder Eisenstücke, Nägel u. s. w. bringt, die Flasche vermittelst des Korkes luftdicht verschließt und durch die Röhre verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure darauf gießt. Es beginnen sich sogleich Gasblasen in großes Menge zu entwickeln. Wenn der Apparat einige Minuten lang in Gang ist, fängt man eine kleine Menge desselben in der pneumatischen Wanne in einem Probirgläschen auf, und versucht das Gas, durch Anzünden auf seine Reinheit, brennt es ruhig ohne Explosion, so ist das Gas rein, explodirt es hingegen, wenn auch noch so schwach, so enthält es noch atmosphärische Luft und deßhalb Knallgas beigemengt, und kann nicht benutzt werden. Es kann die genaue Befolgung

dieser Vorsichtsmaßregeln nicht genug anempfohlen werden.

Fig. 39.



Kommt es darauf an, das Gas von schwefeliger Säure und Schwefelwasserstoff rein zu erhalten, so bedient man sich einer Waschflasche, die Kalilauge enthält; beabsichtigt man hingegen, das Gas nur zu trocknen, so bringt man in die Waschflasche englische Schwefelsäure.

Der hierbei stattfindende Proceß wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Zn \text{ oder } Fe + SO_3 + HO = (Fe\,O, SO_3) + H.$$

Durch glühendes Eisen.

Ein anderes Verfahren der Wasserstoffentwickelung besteht darin, Wasserdämpfe durch ein bis zum Rothglühen erhitztes eisernes Rohr zu leiten, in welchem sich zusammengewickelter Eisendraht befindet. Das Eisen hat die Eigenschaft, in der Rothglühhitze das Wasser so zu zersetzen, daß sich Wasserstoff entwickelt, während der Sauerstoff sich mit dem Eisen zu Eisenoxyd-oxydul verbindet.

4 Aequivalente HO und 3 Aequivalente Eisen geben:

1 Aeq. Eisenoxyd-oxydul $Fe_3\,O_4$ und 4 Aeq. Wasserstoff $(4\,HO + 3\,Fe = Fe_3\,O_4 + 4\,H)$.

Anwendung des Wasserstoffgases.

Die Flamme des Wasserstoffgases ist ungemein heiß. Durch Zusammenleiten eines Stromes Wasserstoffgas mit einem Strom Sauerstoffgas aus zwei verschiedenen Gasometern, so daß sich die Gase, unmittelbar vor der Oeffnung, aus dem sie ausströmen sollen, mischen, und Anzünden des Gasgemenges erhält man das so-

Knallgebläse.

genannte Knall- oder Hydro-Oxygengebläse, vermittelst

welchem man die stärkste Hitze vorbringen kann, man kann in dieser Flamme die schwer schmelzbarsten Substanzen, wie Kieselsäure, Thonerde und Platin schmelzen, letzteres sogar zum Verdampfen bringen.

Indem man ein Stück gebrannten Kalk in die Hydro-Oxygenflamme bringt, erhält man ein ungemein leuchtendes, blendendweißes Licht, das Sideral- oder Drummond'sche Licht, das man als Signallicht benutzt. Siderallicht.

Seines geringen specifischen Gewichts wegen, es ist nämlich der leichteste aller Körper, wird das Wasserstoffgas zum Füllen der Luftballons angewendet. Zu kleinen Versuchen wendet man entweder Seifenblasen oder Blasen einer Mischung von Colophonium und Leinöl, oder kleine Luftballons von Goldschlägerhäutchen, oder am besten kleine Ballons von Collodium an; letztere verfertigt man sich ganz einfach dadurch, daß man in einen Glasballon etwas Collodium (eine Lösung von Schießbaumwolle in Aether) gießt, dieselbe in dem Ballon hin- und herschwenkt, damit alle Wände desselben gleichmäßig überzogen werden, durch öftere Erneuerung der Luft vermittelst eines Blasebalges die Schicht trocknet, und dann den fertigen Ballon von den Glaswänden vorsichtig loslöst. Luftballon.

Ein Metall des Sauerstoffs berauben, so daß das Metall regulinisch zurückbleibt, heißt Reduciren oder Desoxydiren. Es gibt sehr viele solche Reductionsmittel; eines der bei chemischen Versuchen sehr häufig angewendeten besteht in der Reduction mittelst Wasserstoff; zu diesem Zweck wird das zu reducirende Metalloxyd in einer langen Glasröhre ausgebreitet, dieselbe erhitzt und über das erhitzte Metalloxyd getrocknetes Wasserstoffgas geleitet. Die Reductionsröhre wird nach dem hintern Ende zu, etwas abschüssig gestellt und an dem Ende mit einer gebogenen Glasröhre versehen, damit das gebildete Wasser abfließen kann. Das Metall bleibt in feinzertheilter Gestalt in der Röhre zurück. Reduction vermittelst Wasserstoffgas.

diese Reductionsmethode findet Anwendung bei der Desoxydation des Kupfer- und Eisenoxyds, so wie zu der Reduction mehrerer Oxyde zu niedrigern Oxydationsstufen. Dieser Versuch lehrt uns zugleich durch Synthesis die Zusammensetzung des Wassers kennen.

Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen, nämlich in dem Verhältniß gleicher Aequivalente zu Wasserstoffoxyd oder Wasser HO, und in dem Verhältniß von einem Aequivalent Wasserstoff zu zwei Aequivalenten Sauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffhyperoxyd HO_2.

Vom Wasser.

Wasser. Das Wasser findet sich in der Natur im festen Zustande als bis in der Nähe der Pole und auf den Gipfeln hoher Gebirge

Vorkommen. (Gletscher), im flüssigen Zustande bildet es das Meer, die Flüsse, Quellen u. s. w. Das in der Natur vorkommende ist nie rein, sondern enthält viele andere Körper aufgelöst. Sind diese Körper salzartiger und gasförmiger Natur, und in beträchtlicher Menge vorhanden, so nennt man das Wasser Mineralwasser. Das sogenannte süße Wasser ist ein solches, das von keinem hervorragendem Geschmacke ist und nur wenig Salze enthält. Das reinste natürliche Wasser ist das direct aufgefangene Regenwasser, dann kommt das Fluß-, Quellen- und endlich das Brunnenwasser. Das Wasser findet sich endlich auch gasförmig als Dampf in der Luft aufgelöst.

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Wasser flüssig, ohne Farbe, Geruch und Geschmack, durchsichtig und nur schwierig zusammendrückbar. Sein specifisches Gewicht dient als Einheit bei der specifischen Gewichtsbestimmung flüssiger und fester Körper. Es bricht das Licht ziemlich stark, leitet die Electricität im reinen Zustande wenig, sehr gut aber, wenn es etwas Säure oder Salze aufgelöst enthält.

In der Wärme erhitzt sich das Wasser allmählig bis es eine Temperatur von + 100 ° bei 28 pariser Zoll Barometerstand angenommen hat, es verwandelt sich dann in Dampf und siedet. Als Dampf ist sein Volumen 1700mal größer als im flüssigen Zustande; in Dampfform erscheint es als farbloses Gas. Bei stärkerem Luftdruck als dem einer Atmosphäre (siehe Luft) siedet es erst über + 100 °; bei schwächerem Luftdruck, wie auf hohen Bergen oder unter dem Recipienten einer Luftpumpe siedet es weit unter + 100 °. Der Siedepunct des Wassers kann durch Auflösen von Salzen erhöht werden, es geschieht dies z. B. durch Chlorcalcium und Chlorzink.

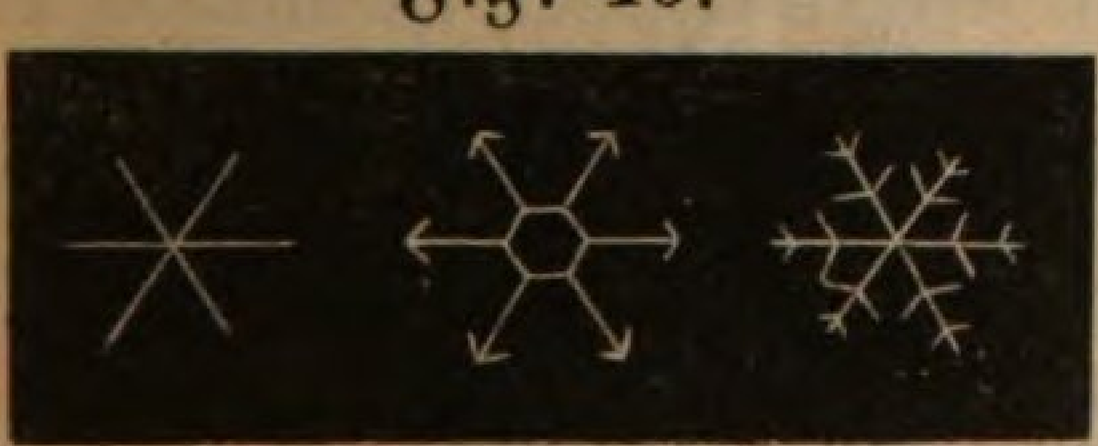
Das Wasser dient als Lösungsmittel sehr vieler Körper, seine auflösende Kraft kann durch Erhöhung des Siedepunktes bedeutend vermehrt werden; man bedient sich dieser Eigenschaft z. B. beim Ausziehen des Leimes oder der Gallerte aus den Knochen (Papinians Digestor). Der Wasserdampf hat zahlreiche Anwendung gefunden, eine der wichtigsten ist seine Anwendung als bewegende Kraft.

Gefrieren des Wassers.

Bekanntlich werden durch Wärme alle Körper ausgedehnt und durch Kälte zusammengezogen. Das geschieht auch mit dem Wasser, wenn man die Temperatur desselben bis auf + 4 ° erniedrigt; bei diesem Punkte hat es daher seine größte Dichte; fährt man aber fort, die Temperatur zu erniedrigen, so dehnt sich das Wasser aus, bis es endlich bei 0 ° fest wird und gefriert. Diese Volumenvergrößerung ist der Grund, warum Eis auf dem Wasser schwimmt. Unter den gewöhnlichen Bedingungen wird das Wasser bei 0 ° fest, bei absoluter Ruhe kann es aber selbst bei weit niedrigerer Temperatur flüssig bleiben. Die Krystallform des Eises ist ein Rhomboeder; als Schnee erscheint das Eis in sehr regelmäßigen Figuren, von denen einige nebenbei

Eis.

Fig. 40.

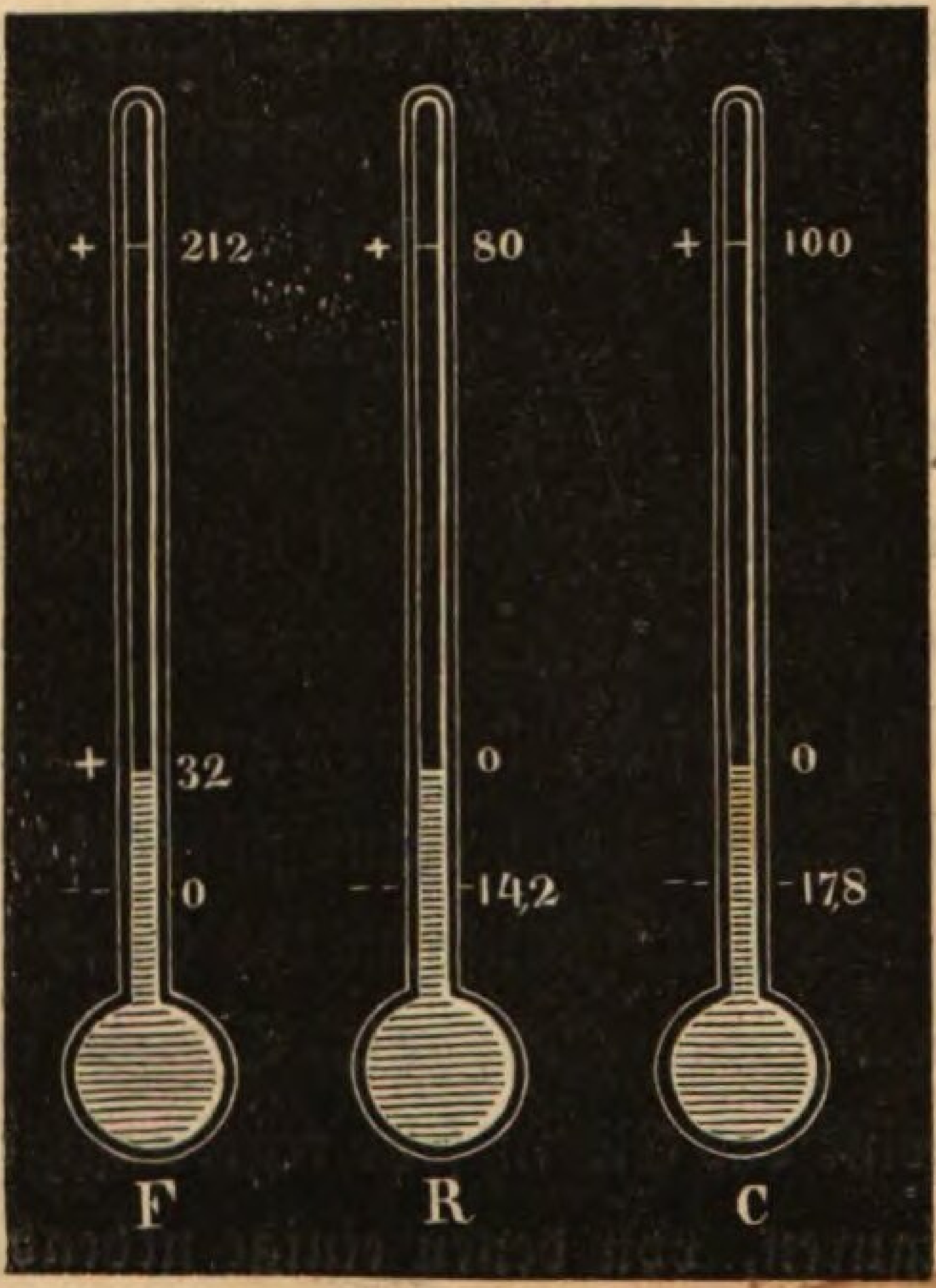


abgebildet sind, die Gestalten derselben lassen sich auf einen regelmäßigen sechsseitigen Stern zurückführen.

Das Wichtigste über das Thermometer.

Um den Grad der Ausdehnung eines jeden Körpers durch die Wärme zu erfahren und durch dieselbe den Grad der Wärme zu messen, bedient man sich des bekannten Instrumentes des Thermometers. Es giebt Quecksilber- und Weingeistthermometer, letztere eignen sich zum Messen sehr niedriger Temperaturen, bei welchen das Quecksilber, nicht aber der Weingeist fest wird. Die Construction des Thermometers gehört der Physik an. Zur sicheren Beobachtung des Standes der Flüssigkeit in der Röhre muß dieselbe mit einer Scala versehen sein. Auf der Scala bringt man zwei fixe Punkte an, welche man in eine festgesetzte Anzahl gleicher Theile theilt. Diese fixe Punkte erhält man durch Bestimmung der Temperatur des schmelzenden Eises und der Temperatur des siedenden Wassers. Diese Punkte heißen der Eis- oder Gefrierpunkt und der Siede- oder Kochpunkt der Thermometerscala. Der Raum zwischen beiden heißt der Fundamentalabstand. In der Beziehung und Anordnung sind drei verschiedene Thermometerscalen in Gebrauch, welche die Namen ihrer Urheber Celsius, Reaumur und Fahrenheit führen. Die Scala von Celsius auch die Centesimal- oder hunderttheilige Scala genannt, enthält zwischen dem Gefrierpunkt und dem Kochpunkt 100 gleiche Theile (Grade). Der Gefrierpunkt ist mit 0 bezeichnet, es werden von ihm aus gegen den Siedepunkt hin und ebenso nach der entgegengesetzten

Fig. 41.



Seite, die Grade der natürlichen Zahlenreihe gemäß gezählt, so daß dem Siedepunkte der 100ste Grad entspricht. Die Grade über 0 nennt man Wärmegrade, die unter 0 Kältegrade, erstere bezeichnet man auch mit +, letztere mit — und setzt hinter die Zahl, welche die Grade angiebt C, z.B. + 14° C. Die Celsius'sche Scala ist die in den Wissenschaften eingeführte; in diesem Werkchen sind stets die C. grade angeführt. Reaumurs Scale enthält zwischen dem Gefrier- und Siedepunkte 80 gleiche Grade, sie hat sonst dieselbe Einrichtung wie die vorhergehende, ihr Zeichen ist R. In Fahrenheits Scala sind zwischen dem Gefrier- und dem Siedepunkt 180° angenommen, der Nullpunkt steht um 32° tiefer, als der Gefrierpunkt, so daß dieser die Zahl 32, der Siedepunkt aber die Zahl 212° führt. Das Zeichen dieser Scala ist F. Die beigefügte Abbildung der drei Scalen wird zur größeren Uebersicht dienen.

Fortsetzung über das Wasser.

Wasser löst atmosphärische Luft und eine große Anzahl von Gasen auf. Von den Nichtmetallen lösen sich Chlor, Brom und Jod auf; Kohle zersetzt es bei höherer Temperatur. Die Metalle äußern auf das Wasser eine sehr verschiedene Einwirkung, einige derselben zersetzen das Wasser schon in der Kälte, andere erst bei gesteigerter Temperatur. Fast alle Säuren lösen sich ferner in Wasser und diese Lösungen reagiren sauer. Es läßt sich annehmen, daß bei der Auflösung einer Säure in Wasser eine wirkliche Verbindung zwischen Säure und einem Theile des Wassers stattfindet, bei welcher sich dieses Wasser durchaus als Base verhält.

Basen werden nur in geringer Anzahl vom Wasser gelöst, einige bilden mit dem Wasser wirkliche Verbindungen, sogenannte Hydrate, in welchen man das Wasser als Säure betrachten kann.

Das Wasser in chemischer Beziehung.

Wir sehen also, daß sich das Wasser in chemischer Beziehung als Base, als Säure und als indifferenter Körper verhal-

ten kann. Indifferent verhält es sich, wenn es als ein Auflösungsmittel z. B. eines Salzes dient.

Destillation des Wassers.

Reines Wasser erhält man durch Destillation. Diese Operation gründet sich darauf, daß das reine Wasser flüchtig ist, während die dasselbe verunreinigenden Substanzen nicht flüchtig sind. Die Reinheit des destillirten Wassers erkennt man daran, daß dasselbe mit essigsaurem Bleioxyd, Chlorbarium oder salpetersaurem Silberoxyd vermischt, nicht getrübt wird.

Zusammensetzung des Wassers.

Das Wasser besteht aus gleichen Aequivalenten Sauerstoff und Wasserstoff, oder wenn wir nach der älteren Ansicht des Wasserstoffvolumen = 1 Atom sagen, aus 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff; deßhalb trifft man in den meisten ältern chemischen Werken die Formel des Wassers H_2O oder $\dot{\bar{H}}_3$. Wir schreiben die Formel des Wassers HO. In 100 Theilen besteht dasselbe aus 11,095 Th. Wasserstoff und 88,905 Th. Sauerstoff.

Fig. 42.



Zur Kenntniß der Zusammensetzung des Wassers gelangt man, wie schon früher angegeben wurde, durch Analyse, d. h. durch Zersetzen desselben mittelst einer galvanischen Säule, sowie durch Synthesis, indem man entweder Wasserstoffgas und Sauerstoffgas mit einander mengt und durch den electrischen Funken entzündet (Fig. 42), oder dadurch, daß man Kupferoxyd in der Hitze mit Wasserstoffgas behandelt, wobei der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxydes zu Wasser verbindet, während das Kupfer reducirt wird.

Wasserstoffsuperoxyd.

Wasserstoffsuperoxyd.

Diese zweite Oxydationsstufe des Wasserstoffs, auch **Hydrogenbioxyd** oder **oxydirtes Wasser** genannt, kommt in der Natur nie vor, und hat überhaupt nur untergeordnete Wichtigkeit.

Man erhält diese Verbindung, wenn man Baryumsuperoxyd (BaO_2) mit Schwefelsäure (SO_3) und Wasser zusammenbringt, es bildet sich hierbei schwefelsaurer Baryt, während das freigewordene Aequivalent Sauerstoff des Baryumsuperoxydes sich mit dem Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet, denn:

$$BaO_2 + SO_3 + HO = BaO, SO_3 + HO_2.$$

Das Wasserstoffsuperoxyd erscheint als eine ölartige Flüssigkeit, welche die Haut bleicht und angreift, die Farbstoffe zerstört, von stechendem Geschmack ist, bei -30^0 sich noch nicht zersetzt, bei $+20^0$ aber schon in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Diese Verbindung ist leicht zersetzbar, Superoxyde und unedle Metalle zersetzen sie unter Explosion, dasselbe geschieht mit den Oxyden der edlen Metalle, wie z. B. dem Silber- und Goldoxyd, es findet hierbei das Merkwürdige statt, daß auch die Oxyde zersetzt werden, Sauerstoff entweicht und Metall zurückbleibt ($AgO + HO_2 = HO + Ag + 2O$). Einige Erden, wie Kalk, Strontian, sowie einige Oxyde, wie Wismuth- und Kupferoxyd, werden durch dasselbe in Superoxyde verwandelt. Die einzige technische Anwendung dieser Verbindung ist die, daß man mit derselben schwarz gewordene Oelgemälde wieder hergestellt hat; da die schwarze Farbe hauptsächlich von Schwefelblei, aus dem Bleiweiß entstanden, herrührt, so verschwindet die Schwärzung dadurch, daß durch das Wasserstoffsuperoxyd das Schwefelblei zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt und in eine weiße Verbindung verwandelt wird.

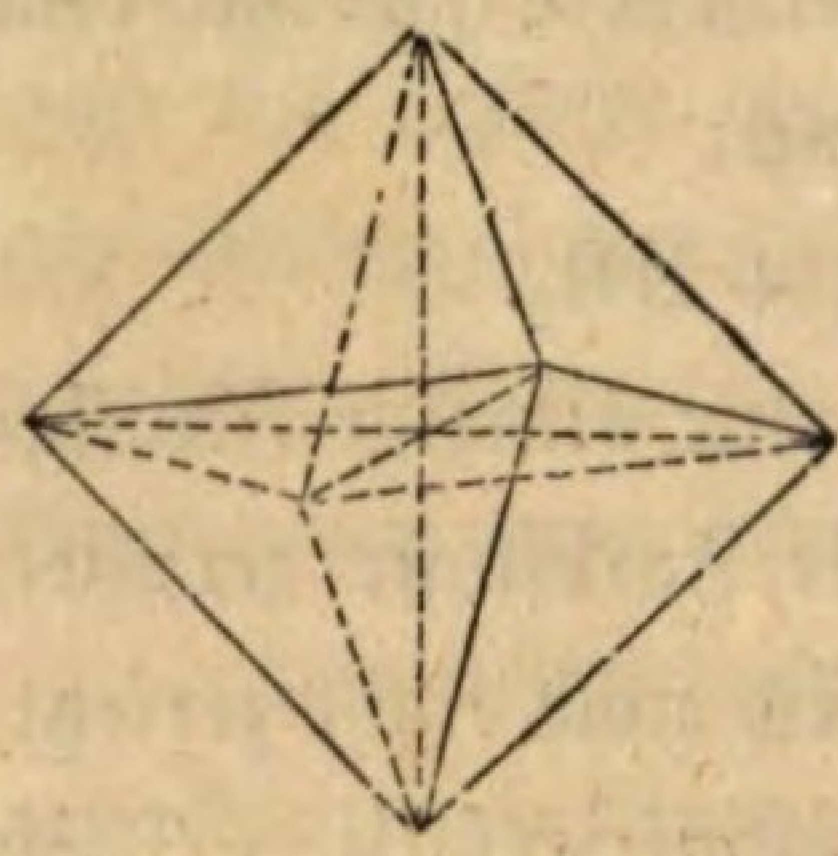
Kohlenstoff (C).

(Aequivalent = 6; spec. Gewicht = 1,8—2,09—3,5).

Der Kohlenstoff findet sich in der Natur in größter Menge, Vorkommen. sowohl in reinem Zustande, als mit anderen Körpern verbunden. Er bildet einen nie fehlenden Bestandtheil aller organischen Körper. In reinem Zustande kommt er in drei verschiedenen allo-

tropischen Zuständen vor, die man als α Kohlenstoff (α C), β Kohlenstoff (β C) und γ Kohlenstoff (γ C) unterscheidet.

Fig. 43.



Diamant.

Der Alpha-Kohlenstoff oder die Alphamodification ist der Diamant, der in regulären Oktaedern auf Lagerstätten secundärer Entstehung in Brasilien, Ostindien und am Uralgebirge vorkommt. Diese Krystalle haben starken Glanz, brechen das Licht außerordentlich stark, haben ein spec. Gewicht von 3,52 und leiten Electricität nicht. Der Diamant ist unter allen Körpern der härteste. Bei starker Hitze ist man im Stande, den Diamant zu verbrennen. Ebenso wie jede andere Kohlenstoffmodification verbrennt der Diamant zu Kohlensäure (CO_2). Man kann den Diamant in die β und γ Modification umwandeln, nicht aber diese beiden Modificationen in den Diamant, daraus folgt, daß der Diamant nicht künstlich dargestellt werden kann.

Graphit.

Der Beta-Kohlenstoff oder die Betamodification ist der Graphit, welcher in großer Menge in der Natur, häufig jedoch mit fremden Körpern verunreinigt, in Lagern im Gneise vorkommt. Er krystallisirt in Rhomboedern, ist undurchsichtig, von bleigrauer Farbe, abfärbend und von Metallglanz. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,8—2,09. Der Graphit läßt sich eben so wenig wie der Diamant schmelzen oder verflüchtigen, bei sehr hoher Temperatur verbrennt er im Sauerstoffstrome oder in der atmosphärischen Luft, wiewohl weit schwieriger als der Diamant, zu Kohlensäure. Künstlich stellt man den Graphit dar, indem man gewöhnliche Kohle mit geschmolzenem Gußeisen zusammenbringt, das Gußeisen löst die Kohle in großer Menge auf und scheidet einen Theil derselben beim Erkalten in krystallinischen Schuppen, als sogenannten Hohofengraphit wieder ab.

Der Gammakohlenstoff ist die nicht krystallinische oder amorphe Kohle. Sie ist diejenige Modification, welche mit Sauerstoff, Wasserstoff und einigen andern Elementen verbunden, die große Klasse der organischen Verbindungen bildet. Sie entsteht, wenn man organische Körper bei Abschluß der Luft erhitzt (Verkohlung), oder wenn organische Körper bei nicht hinreichendem Luftzutritt verbrennen (Rußbildung). Durch Glühen von Ruß erhält man sie rein. In dem Mineralreiche kommt die Kohle als Bestandtheil der verschiedenen Kohlenarten, des Anthracits und an Sauerstoff gebunden in den kohlensauren Mineralien, im Humboldit und im Honigstein vor. Kohle.

Die Kohle ist eins der wenigen Elemente, die noch nicht geschmolzen werden konnten. An der Luft verändert sie sich nicht, wenn sie rein ist; mit andern Körpern verbunden, wie in den organischen Verbindungen, geht sie an der Luft nach und nach in Gase, in Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure über (Verwesung und Vermoderung). In der Hitze verbrennt sie an der Luft, je nachdem dieselbe in hinreichender Menge vorhanden ist, oder nicht, zu Kohlensäure oder Kohlenoxydgas. Einige Metalloïde können sich direct mit der Kohle verbinden. Mit Metallen verbindet sie sich ebenfalls und bildet die Kohlenmetalle oder Carburete. Sie zersetzt die Sauerstoffsäuren beim Erhitzen und bemächtigt sich eines Theils oder des ganzen Sauerstoffs derselben; hierauf beruht die Bereitung der schwefligen Säure aus Schwefelsäure und Kohle ($2\,SO_3 + C = 2\,SO_2 + CO_2$), die des Phosphors aus Phosphorsäure und Kohle ($2\,PO_5 + 5\,C = P + 5\,CO_2$). Die Kohle reducirt ferner eine große Anzahl von Metalloxyden, indem sich hierbei Kohlenoxydgas bildet, z. B. Bleioxyd mit Kohle erhitzt, giebt Blei- und Kohlenoxyd ($PbO + C = Pb + CO$). Die durch Verbrennung organischer Verbindungen erhaltene Kohle ist entweder ein amorphes schwarzes Pulver, wie der Ruß, oder eine glänzende, schwamm- Eigenschaften der Kohle.

artige Masse, wie die Fleisch- oder Zuckerkohle, oder auch eine Substanz, welche die Gestalt der verkohlten organischen Substanz an sich trägt, wie die Holzkohle. Die beiden letzten Arten von Kohle sind jedoch nicht rein und enthalten die mineralischen Bestandtheile der organischen Substanzen, welche nach dem Verbrennen der Kohle als Asche zurückbleiben.

Anwendung der Kohle.

Die Kohle hat die Eigenschaft, Gase, Farb- und Riechstoffe in ihren Poren aufzunehmen. Diese Eigenschaft hat die Kohle mit allen porösen Körpern gemein, man benutzt dieselbe deshalb als Entfärbungs- und Entfuselungsmittel. Die entfärbende Eigenschaft der Kohle läßt sich leicht nachweisen, wenn man frisch ausgeglühte Thierkohle (Beinschwarz) mit einer Abkochung eines Farbeholzes, z. B. Campecheholzes, sieden läßt und die Flüssigkeit darauf filtrirt; die vorher dunkelroth gefärbte Flüssigkeit wird farblos von dem Filter ablaufen. — Die erwähnten Eigenschaften der Kohle werden ferner benutzt, um übelriechende Gase zu absorbiren, faules Wasser trinkbar zu machen u. s. w. Die hauptsächlichste Anwendung der Kohle ist die als Brennmaterial. Der Graphit, den man gewöhnlich Reißblei oder Wasserblei nennt, benutzt man zu Schmelztiegeln, zu Bleistiften, sowie als Schmiermittel bei Maschinen, um die Reibung zu verringern. Der Diamant endlich dient als Schmuckstein, zum Schneiden des Glases und zum Schleifen anderer Steine.

Oxydationsstufen des Kohlenstoffs.

Soviel bis jetzt bekannt ist, kann sich der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff in sieben Verhältnissen verbinden, von denen zwei der unorganischen und fünf der organischen Chemie angehören.

Diese sieben Verbindungen sind:

Die Honigsteinsäure,	$C_4 \, O_3$;
Die Krokonsäure,	$C_5 \, O_4$;
Das Kohlenoxydgas,	$C \, O$;
Die Rhodizonsäure,	$C_7 \, O_7$;
Die Mesoxalsäure,	$C_3 \, O_4$;

Die Oxal- oder Kleesäure, $C_2 O_3$;
und die Kohlensäure $C O_2$;

Wir betrachten jetzt nur das **Kohlenoxydgas** und die **Kohlensäure**. Die fünf andern unorganischen Säuren sind, ausgenommen die Oxalsäure oder Kleesäure, von untergeordneter Wichtigkeit. Die erste derselben die Honigsteinsäure oder Mellithsäure findet sich mit Thonerde verbunden in der Natur als Honigstein. Die Krokon- und die Rhodizonsäure bilden sich beide bei der Bereitung des Kaliums, und die Mesoxalsäure ist ein Zersetzungsproduct der Harnsäure.

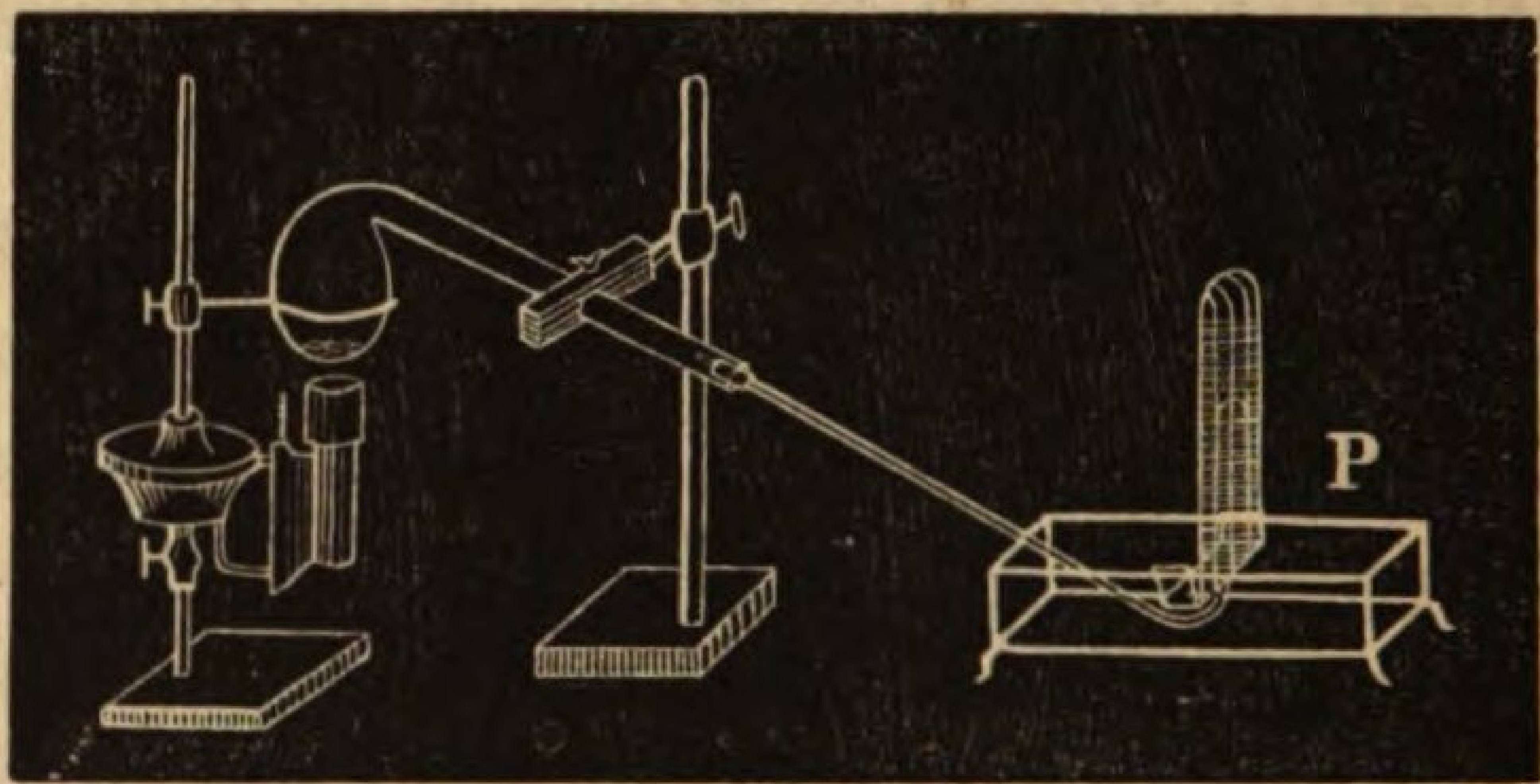
Das Kohlenoxyd.

Das Kohlenoxyd ist ein permanentes, farb-, geruch- und geschmackloses Gas; es ist leichter, als die atmosphärische Luft, sein specif. Gewicht ist gleich 0,973. Es reagirt weder alkalisch, noch sauer, unterhält weder das Verbrennen, noch das Athmen; brennende Körper verlöschen daher in demselben und Thiere ersticken sehr bald darin. Bei Zutritt der Luft kann es entzündet werden und verbrennt dann mit blauer Flamme zu Kohlensäure. Beim Entzünden eines Gemenges von Kohlenoxydgas und atmosphärischer Luft findet Explosion statt. Das Kohlenoxydgas ist im Wasser unlöslich; unter allen Metalloïden kann sich nur das Chlor, von den Metallen nur das Kalium mit dem Kohlenoxyde verbinden. Kohlenoxyd.

Das Kohlenoxydgas kommt in der Natur nicht vor. Man stellt es dar, indem man, wie schon im Vorhergehenden erwähnt worden ist, gewisse Metalloxyde mit Kohle glüht ($PbO + C = Pb + CO$), oder Kohlensäuregas über glühende Kohlen leitet, wo dann die Kohlensäure aus der Kohle ein Aequivalent Sauerstoff aufnimmt und in zwei Aequivalente Kohlenoxyd übergeht ($CO_2 + C = 2 CO$), oder eine kohlensaure Erde, wie z. B. kohlen- Darstellung.

sauren Baryt mit Kohle glüht ($BaO, CO_2 + C = BaO + 2 CO_2$). Die beste und bequemste Methode, Kohlenoxydgas zu bereiten, besteht jedoch darin, krystallisirte Kleesäure oder Oxalsäure in eine Retorte mit Schwefelsäure zu übergießen und die sich entwickelnden Gase in der pneumatischen Wanne in einer Glasröhre

Fig. 44.



aufzufangen, die mit einer verdünnten Lösung von Aetzkali angefüllt ist. Der Vorgang hierbei ist folgender. Die Oxalsäure ist eine Säure, welche ohne Wasser nicht bestehen kann, sie ist zusammengesetzt aus C_2O_3 + Aq. Setzen wir nun zu dieser Oxalsäure einen Körper, der begierig Wasser an sich zieht, wie concentrirte Schwefelsäure, so kann die Verbindung C_2O_3 nicht mehr bestehen, sondern zerfällt in Kohlensäure und Kohlenoxydgas, denn

$$\left.\begin{array}{ll} CO_2 & \text{Kohlensäure} \\ CO & \text{Kohlenoxydgas} \end{array}\right\} = C_2O_3 \text{ Oxalsäure.}$$

Dieses Gemenge beider Gase wird, indem es durch die Kalilösung strömt, der Kohlensäure beraubt, weil sich kohlensaures Kali bildet und das Kohlenoxydgas wird in reinem Zustande aufgefangen.

Kohlensäure.

Vorkommen. Die Kohlensäure ist ein Gas, das sich in der Natur in reichlicher Menge in der Luft, in der Nähe von Vulkanen und in den meisten Mineralwässern in mehr oder weniger großer Menge findet. Mit Basen verbunden findet sich die Kohlensäure in vielen

Mineralien, wie im Kalkspath, Marmor, Witherit, Strontianit, Dolomit u. s. w.

Eigenschaften.

Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdrucke ein farbloses Gas, von eigenthümlich stechendem Geruch und säuerlichem Geschmacke; es ist anderthalbmal so schwer als die atmosphärische Luft, sein specifisches Gewicht beträgt 1,520. Das Gas röthet befeuchtetes Lakmuspapier und kann das Brennen und das Athmen nicht unterhalten. Des hohen specifischen Gewichts wegen kann man die Kohlensäure aus einem Gefäß in das andere gießen, was man an dem Verlöschen eines brennenden Lichtes, über welches man Kohlensäuregas gießt, zeigen kann.

Flüssige und feste Kohlensäure.

Bei einer Temperatur von 0° und 36 Atmosphärendruck (siehe Luft) geht das Kohlensäuregas in eine Flüssigkeit über, die, wenn sie aus einem Gefäße mit enger Oeffnung ausströmt, eine solche Verdunstungskälte erzeugt, daß ein großer Theil derselben gefriert und eine weiße feste Masse bildet. Wir kennen also die Kohlensäure in allen drei Aggregatzuständen. Die feste Kohlensäure verdunstet an der Luft nur wenig, beim Verdunsten erzeugt sie eine Temperaturerniedrigung von — 52°. Ein Gemenge dieser festen Säure mit Aether giebt eine Temperatur von — 68°, mit tropfbar flüssiger schwefliger Säure — 79°.

Fernere Eigenschaften der Kohlensäure.

Die Kohlensäure wird vom Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu einem gleichen Volumen absorbirt, bei erhöhtem Druck kann das Wasser aber auch das 3—4fache Volumen Kohlensäure absorbiren. Dieses kohlensäurehaltige Wasser röthet Lakmuspapier und ist von angenehmen prickelndem Geschmacke.

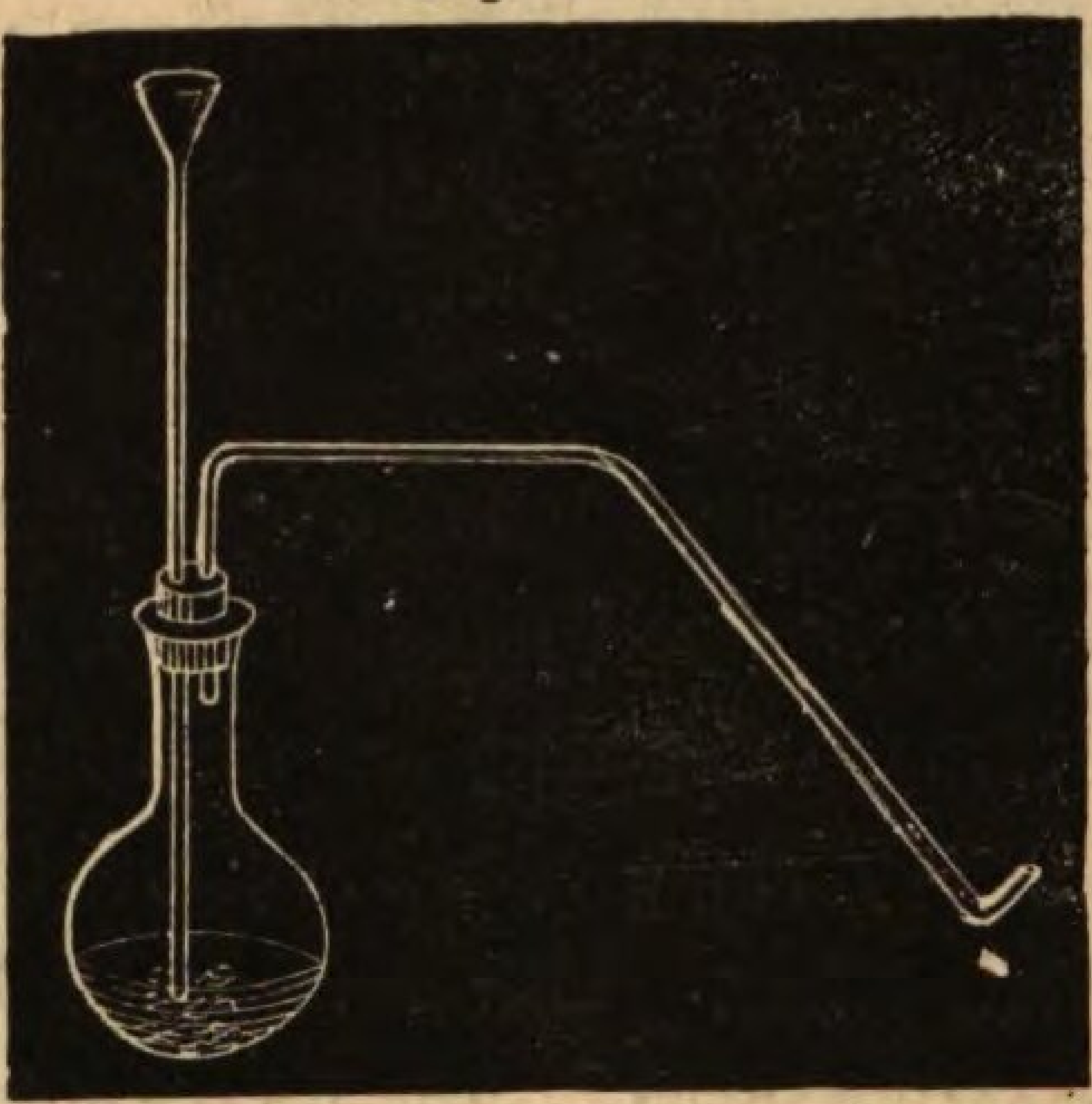
Die Kohlensäure wird in der Wärme von Wasserstoff und von Kohlenstoff zersetzt, mit Wasserstoff bildet sich Wasser- und Kohlenoxyd ($CO_2 + H = CO + HO$), mit Kohlenstoff zwei Aequivalente Kohlenoxydgas.

Mit den Basen verbindet sich die Kohlensäure und bildet die

kohlensauren Salze oder Carbonate, von den Basen sind aber ausgeschlossen: Thonerde, Manganoxyd, Eisenoxyd, Zinkoxyd u. m. a. Die kohlensauren Salze sind, ausgenommen die der Alkalien, im Wasser unlöslich und sind daran kenntlich, daß sie mit einer Säure übergossen, aufbrausen. Die unlöslichen kohlensauren Salze lösen sich in kohlensäurehaltigem Wasser auf, indem sich zweifach kohlensaure Salze bilden.

Darstellung der Kohlensäure.

Fig. 45.



Die Kohlensäure bildet sich beim Verbrennen kohlenstoffartiger Substanzen an der atmosphärischen Luft, auch ist sie ein Ausathmungsproduct. Sie bildet sich ferner bei der Fäulniß und geistigen Gährung, bei letzterer wird unter Mitwirkung der Hefe ein Aequivalent Krümelzucker in 2 Aequivalente Weingeist oder Alkohol und in 4 Aequivalente Kohlensäure zerlegt.

Die gebräuchlichste Darstellung ist die aus irgend einem kohlensauren Salze. Man bedient sich hierzu der Marmorstückchen, die man in einem Entwickelungsapparat mit verdünnter Schwefelsäure oder besser noch mit Salzsäure übergießt. Das sich stürmisch entwickelnde Gas fängt man in einem Gefäß unter Wasser auf. Der Vorgang hierbei ist der, daß der kohlensaure Kalk durch die Salzsäure (ClH) zersetzt wird, Kohlensäure entweicht und salzsaurer Kalk oder vielmehr Chlorcalcium und Wasser zurückbleibt, denn:

$$\dot{Ca}\ddot{C} + ClH = \ddot{C} + (ClH, \dot{Ca} \text{ oder } Ca\,Cl + \dot{H}).$$

Der wesentlichste Character des Kohlensäuregases, durch welchen es leicht von andern Gasen unterschieden werden kann, ist der, daß Kalkwasser beim Zusammenschütteln mit demselben ge=

trübt wird, indem sich kohlensaurer Kalk bildet. Daß die ausgeathmete Luft wesentlich aus Kohlensäuregas besteht, läßt sich ebenfalls leicht nachweisen, wenn man diese Luft in Kalkwasser bläst.

Die Kohlensäure oder die fixe Luft, wie sie früher genannt wurde, wird auch von Weingeist und geistigen Flüssigkeiten verschluckt und bildet dann die moussirenden oder schäumenden Getränke, wie den Champagner. Das kohlensaure Gas wird zur Bleiweißfabrikation, zur Darstellung von zweifach kohlensauren Salzen, zu Bereitung künstlicher Mineralwässer und zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate gebraucht. Anwendung und Nutzen der Kohlensäure

Der Nutzen der Kohlensäure bei dem Vegetations- und Assimilationsprocesse der Pflanzen ist unübersehbar. Bedenkt man, welche Menge Kohlenstoff erforderlich ist, um die ungeheuere Menge von Holz, Getreide, Gras u. s. w. zu bilden, welche jährlich erzeugt wird, so gelangt man zur Ueberzeugung, daß es nur der Kohlenstoff der in der Luft enthaltenen Kohlensäure sein konnte, welche von den Pflanzen absorbirt wurde. Die Kohlensäure ist also dasjenige, was nächst der atmosphärischen Luft und dem Wasser das Meiste zur Vegetation der Pflanzen beiträgt. Wie aber eine Pflanze nicht nur von Kohlensäure, Luft und Wasser leben kann, sondern zu ihrem Gedeihen auch gewisser mineralischer Stoffe bedarf, die entweder in dem Boden enthalten sind oder die wir demselben in Form von Dünger zuführen, so ist wieder die in Wasser aufgelöste Kohlensäure derjenige Körper, welcher bei der Aufnahme dieser mineralischen Bestandtheile in die Pflanze, den Vermittler spielt. Der phosphorsaure Kalk kann z. B. in die Pflanze nur durch kohlensäurehaltiges Wasser gelöst, gelangen. bei dem Vegetationsprozeß.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff.

Der Kohlenstoff läßt sich auf directem Wege mit dem Wasserstoffe nicht verbinden, auf indirectem Wege lassen sich aber sehr Kohlenstoff und Wasserstoff.

viele Verbindungen darstellen, die nur aus diesen beiden Körpern bestehen. Alle diese Verbindungen stehen zu der organischen Welt in gewisser Beziehung; zwei derselben, obgleich auch Zersetzungsproducte organischer Körper, stehen mit der unorganischen Welt, hinsichtlich ihrer einfachen Zusammensetzungsverhältnisse in solchem Zusammenhange, daß dieselben hier abgehandelt werden können. Diese beiden Verbindungen sind 1) das Kohlenwasserstoffgas im maximo des Kohlenstoffs und 2) das Kohlenwasserstoffgas im minimo des Kohlenstoffs.

Leuchtgas oder ölbildendes Gas.

Der Kohlenwasserstoff im maximo des Kohlenstoffs oder schweres Kohlenwasserstoffgas oder ölbildendes Gas kommt in der Natur nicht vor, es ist aber in allen durch trockne Destillation enthaltenen Gasgemengen enthalten, deren Leuchtkraft um so größer, je mehr von diesem Gase darin enthalten ist. In reinem Zustande bildet es ein farbloses Gas von unangenehmem Geruche, das beim Anzünden an der Luft zu Wasser und Kohlensäure verbrennt. Wenn man es durch eine glühende Röhre leitet, so wird es zerlegt in Kohle, die sich abscheidet, und in Kohlenwasserstoff (CH_2), das sogenannte Sumpf- oder Grubengas; bei noch größerer Hitze zerfällt es in Kohlenstoff oder Wasserstoff. Vom Wasser wird es nur in sehr geringer Menge absorbirt. Mit einem gleichen Volumen Chlorgas gemengt, verbindet es sich zu einer ölartigen Flüssigkeit, die in der organischen Chemie näher beschrieben werden wird; dieser Eigenschaft wegen hat dieses Gas auch den Namen des ölbildenden Gases erhalten. Diesem Gase verdanken alle unsere Leuchtmaterialien ihre helle Flamme, und besonders das Leuchtgas ist es, das zum größten Theile aus dieser Gasart besteht. Bei einem Drucke von 40 Atmosphären oder bei starker Temperaturerniedrigung kann das Gas in eine farblose Flüssigkeit verwandelt werden.

Eigenschaften.

Darstellung.

Zur Darstellung dieses Gases im unreinen Zustande eignen

sich alle nicht flüchtigen organischen Substanzen, von denen man vorzugsweise diejenigen wählt, welche bei geringen Preisen eine möglichst große Ausbeute geben, solche Substanzen sind meistentheils Oel, Steinkohlen, Harz. Das Wesentliche der Bereitung des Leuchtgases besteht darin, daß man die erwähnten Substanzen, wie die Steinkohlen, in verschlossenen gußeisernen oder thönernen Cylindern erhitzt. Durch die Hitze entwickeln sich mehrere feste und flüssige Körper, wie Theer, aber zum größten Theile Gasarten, welche aus Leuchtgas, Grubengas, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und nach Umständen auch aus Schwefelwasserstoffgas bestehen. Nachdem durch eigenthümliche Verrichtungen die festen und flüssigen Bestandtheile abgeschieden worden sind, leitet man das Gas durch Kalkmilch, um den Schwefelwasserstoff abzuscheiden, und dann in große Reservoirs, die sogenannten Gasometer, aus denen es dann durch Leitungsröhren an die zum Erleuchten dienenden Orte weiter geführt wird. In Bezug auf die ausführliche Bereitung und die verschiedenen Arten des Leuchtgases verweise ich auf den technologischen Theil dieses Werkchens.

Ein reines Kohlenwasserstoffgas, wie es sich zu chemischen Versuchen eignet, stellt man dar, indem man 1 Th. starken Weingeist mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure vorsichtig mengt und das Gemenge in einem geräumigen Kolben bis zum Sieden erhitzt. Das sich hierbei entwickelnde Gas wird in einem Gasometer aufgefangen, der mit Kalkmilch oder mit Wasser, das etwas Kali aufgelöst enthält, angefüllt ist.

Der Vorgang läßt sich auf folgende Weise erklären: Die Schwefelsäure hat, wie wir schon bei Gelegenheit der Darstellung des Kohlenoxydgases aus der Oxalsäure sahen, die Eigenschaft, andern Körpern Wasser zu entziehen. Bringen wir nun zu einem Aequivalent Alkohol, der die Formel hat $C_4 H_6 O_2$, zwei Aequivalente Schwefelsäure, so wird dieselbe dem Alkohol 2 Aequi-

valente Wasser entziehen, und es bleiben zurück vier Aequivalente ölbildendes Gas, denn:

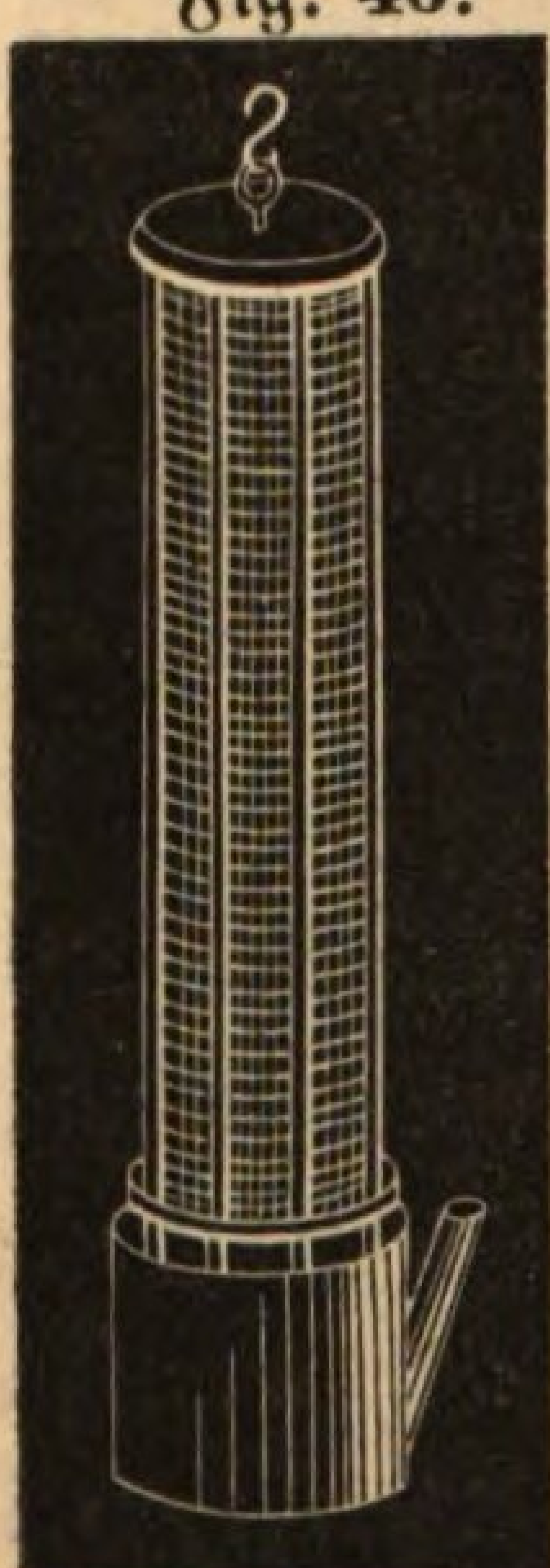
$$\begin{array}{rl} & C_4\ H_6\ O_2 \\ \text{minus} & \underline{\ \ \ \ \ \ H_2\ O_2} \\ & C_4\ H_4 = 4 \text{ Aeq. ölbildendes Gas.} \end{array}$$

Außerdem bildet sich noch etwas Aether, schweflige Säure und es scheidet sich in dem Kolben eine kohlige Masse ab.

Sumpfgas oder Grubengas.

Der Kohlenwasserstoff in minimo, das Sumpfgas, Grubengas oder leichte Kohlenwasserstoffgas kommt in großer Menge in der Natur vor und erzeugt sich, wenn Pflanzentheile unter Wasser verfaulen. Daher findet es sich in Moräften und Sümpfen; man kann es leicht erhalten, wenn man den Schlamm solcher Gewässer aufrührt und die aufsteigenden Gasblasen in einer mit Wasser angefüllten umgekehrten Glasflasche auffängt. Es heißt in diesem Falle Sumpfgas. Durch einen ähnlichen Zersetzungsproceß entsteht dieses Gas auch in den Spalten der Steinkohlen und sammelt sich oft in Höhlungen unter der Erde in großer Menge an. Nicht selten strömt dieses Gas beim Grubenbau mit großer Heftigkeit hervor, entzündet sich an den Grubenlichtern und verursacht die heftigsten Explosionen (Grubengas, schlagende Wetter, feurige Schwaden). Diese Explosionen sind durch Einführung der Davy'schen Sicherungslampe weit seltner geworden. Diese Lampe besteht darin, daß eine gewöhnliche Bergmannslampe mit einem oben verschlossenen cylindrischen Drahtnetze umgeben ist. Im Innern der Lampe (Fig. 46) können sich die schlagenden Wetter wohl entzünden, da aber durch das Drahtnetz die Flamme abgekühlt wird, so kann sich die Entzündung nach Außen nicht fortpflanzen. Bliebe der Bergmann längere Zeit auf dem Orte, wo sich Grubengas befindet, so würde der Draht

Fig. 46.



glühend werden und eine Explosion erfolgen; sowie derselbe daher dieses Gas bemerkt, muß er schleunigst den Ort verlassen.

Dieses Gas hat ein specifisches Gewicht von 0,55, es ist farb= und geruchlos und verbrennt beim Entzünden mit blaßblauer Flamme zu Kohlensäure und Wasser. Mit Luft oder mit Sauerstoff gemengt und angezündet, explodirt es eben so heftig, wie das Leuchtgas. Von kaltem Wasser wird es in geringer Menge absorbirt. Durch Leiten durch glühende Röhren wird es ebenfalls in Wasserstoff und Kohle zerlegt.

In reinem Zustande erhält man das Sumpfgas durch vorsichtiges Erhitzen von 10 Th. krystallisirtem essigsaurem Natron mit 30—40 Th. Aetzbaryt. Darstellung des reinen Sumpfgases.

Schwefel (S).

(Aequivalent = 16; spec. Gewicht = 1,975 — 2,066.)

Der Schwefel findet sich in der Natur ziemlich reichlich, doch meistens mit andern Körpern verbunden; er ist eins von den wenigen Elementen, die man ganz rein in der Natur krystallisirt vorfindet. Der Schwefel kommt in allen 3 Naturreichen vor. Gediegen findet er sich sowohl in Rhombenoctaedern krystallisirt, als auch in krystallinischen Massen entweder eingesprengt oder als Anflug. Er kommt ferner mit vielen Metallen verbunden vor und bildet mit denselben die Kiese, Blenden und Glanze. Er findet sich ferner mit Wasserstoff verbunden in vulkanischen Gegenden als Schwefelwasserstoff, sowie in großer Menge mit Sauerstoff verbunden als Schwefelsäure, die indeß selten frei, sondern mit Basen in den schwefelsauren Salzen vorkommt. Der Schwefel findet sich ferner in einigen Pflanzen, wie in dem Senf, den Zwiebeln, dem Löffelkraut, sowie in einigen thierischen Körpern, wie dem Eiweiß, dem Käsestoff, dem Horn, den Haaren, in der Haut, den Muskeln u. s. w. Vorkommen.

Der Schwefel ist ein gelber Körper, der eben so wie der Eigenschaften.

Kohlenstoff in drei allotropischen Zuständen auftreten kann; er kann in zweierlei Form krystallisirt und außerdem amorph vorkommen. Weil der Schwefel zweierlei Krystallform zeigen kann, nennt man ihn auch dimorph.

Fig. 47.



Die erste Modification oder der α Schwefel ist der Körper, den wir in Natur in der Nähe von Vulcanen in rhombischen Octaedern krystallisirt finden und den wir künstlich darstellen können, wenn wir eine andere Modification des Schwefels in Schwefelkohlenstoff lösen und diese Lösung der freiwilligen Verdünstung überlassen; es scheidet sich dann der Schwefel in Octaedern aus.

Fig. 48.



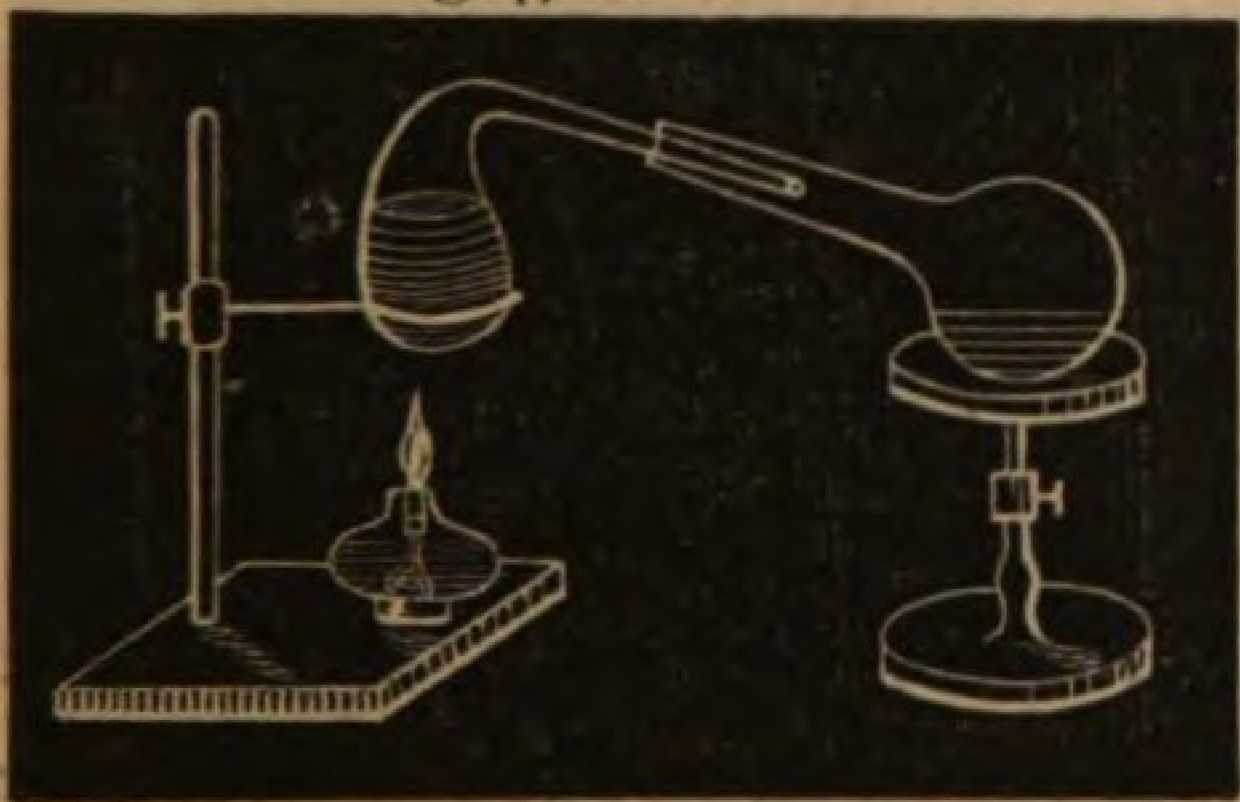
Die zweite Modification oder der β Schwefel kommt in der Natur nirgends vor. Man verschafft sich dieselbe, wenn man, wie schon früher bei Gelegenheit des Krystallisirens im Allgemeinen angegeben wurde, Schwefel in einem Gefäße schmilzt und dann erkalten läßt, oder besser, wenn man bei beginnendem Erkalten die obere Schicht durchstößt und den zum Theil noch flüssigen Schwefel ausgießt. Man findet dann das Innere des Gefäßes mit den schönsten schiefen rhombischen Säulen versehen.

Die dritte Modification oder die γ Modification ist die amorphe. Man erhält sie, wenn man Schwefel längere Zeit schmelzt und dann die geschmolzene Masse in Wasser gießt, er bleibt dann einige Zeit lang plastisch.

Das specifische Gewicht des octaedrischen Schwefels ist 2,045—2,066, das des prismatischen 1,982 und das des amorphen von 1,967 — 2,04. Der Schwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur von gelber Farbe, schwachem Geruch und Geschmack; ersterer

tritt beim Reiben deutlicher hervor. Er wird durch Reiben auch electrisch, aber leitet Electricität nicht. Der Schwefel löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Aether, leicht in Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, sowie in fetten Oelen. Aus der Lösung in fetten Oelen läßt er sich unverändert nicht wieder abscheiden. Der Schwefel schmilzt bei 112° zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche Glas nicht benetzt, bei stärkerem Erhitzen dieser geschmolzenen Masse wird sie bei 160° dunkelroth und dick, die Dicke nimmt zu bis 220—250°, bei welcher Temperatur das Gefäß umgewendet werden kann, ohne daß etwas herausfließt. Bei noch stärkerem Erhitzen bleibt die Masse braun, wird aber wieder ganz dünnflüssig, bis sie bei 420° zu sieden beginnt und sich in dunkelrothbraune Dämpfe verwandelt. Diese Dämpfe bilden, wenn sie in einen großen Raum zum Erkalten eintreten können, die sogenannten Schwefelblumen. An der Luft erhitzt, entzündet sich der Schwefel bei 290° und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefliger Säure. Verhalten des Schwefels in der Wärme.

Fig. 49.



Der Schwefel verhält sich in chemischer Beziehung dem Sauerstoff sehr ähnlich. Ebenso wie dieser verbindet er sich mit andern Körpern in vielen Fällen unter Licht- und Wärmeentwickelung. Man kann dies durch einen Versuch zeigen, wenn man ein dünnes Kupferblech in ein Gefäß hält, in welchem Schwefel siedet, das Kupfer verbrennt unter lebhaftem Lichte zu Schwefelkupfer. Sehr häufig bildet der Schwefel mit andern Körpern Verbindungen, die sich den Oxydationsstufen derselben analog verhalten und Sulfobasen und Sulfosäuren darstellen können, die sich mit einander zu einem Sulfosalze vereinigen. Der Schwefel in chemischer Beziehung.

Beispiel. Antimonsaures Kali $= Sb\ O_5 + KO$; er-

setzen wir den Sauerstoff durch Schwefel, so haben wir $Sb\,S_5 + KS$, ein Sulfosalz, von dem später bei dem Antimon bei Gelegenheit der Darstellung des sogenannten Goldschwefels die Rede sein wird.

Darstellung und Gewinnung des Schwefels.

Den Schwefel gewinnt man entweder dadurch, daß man den natürlich vorkommenden destillirt und ihn dadurch von erdigen Theilen reinigt, oder daß man Schwefelkies ($Fe\,S_2$) in eisernen oder thönernen Cylindern erhitzt und den Schwefeldampf in eisernen Vorlagen auffängt ($4\,Fe\,S_2 = Fe_4\,S_5 + 3\,S$). Dieser so erhaltene Schwefel ist der Rohschwefel, den man dadurch reinigt, daß man ihn in einem bedeckten gußeisernen Gefäße schmilzt, die erdigen Theilchen ruhig absetzen läßt und dann die klare Flüssigkeit in angefeuchtete hölzerne Formen gießt (Stangenschwefel). Durch Destillation des Stangenschwefels und Auffangen des Dampfes in besondern Kammern erhält man die Schwefelblumen. Eine andere Art fein zertheilter Schwefel ist die Schwefelmilch, die man erhält, wenn man gewisse Schwefelmetalle mit einer Säure zersetzt oder ein unterschwefeligsaures Salz mit einer Säure zusammenbringt. Die erste Methode führt man aus, indem man die gewöhnliche Schwefelleber (Fünffach-Schwefelkalium) in Wasser löst und mit Schwefelsäure zersetzt, es fällt Schwefel als Schwefelmilch zu Boden, während ein Theil Schwefel als Schwefelwasserstoff entweicht.

$$KS_5 + HO + SO_3 = (KO, SO_3) + SH + 4\,S.$$

Anwendung des Schwefels.

Der Schwefel wird angewendet zur Bereitung der Schwefelsäure, der schwefligen Säure, zur Fabrikation des Schießpulvers, des Zinnobers, sowie in der Medicin als innerliches und äußerliches Mittel.

Oxydationsstufen des Schwefels.

Der Schwefel kann sich direct mit dem Sauerstoff nur in einem Verhältnisse zu schwefliger Säure verbinden, außerdem aber indirect noch in sieben anderen Verhältnissen. Alle diese Verbindungen sind Säuren. Nur zwei derselben sind isolirt dar-

gestellt worden, die übrigen kennt man nur in Verbindung mit Basen. Diese beiden sind die Schwefelsäure und die schweflige Säure.

Diese Verbindungen sind:

$S_2\ O_2$	enthaltend auf	16 Theile	Schwefel	8	Theile	Sauerstoff
$S_5\ O_5$	" "	16	" "	16	"	"
$S_5\ O_6$	" "	16	" "	9,6	"	"
$S_4\ O_5$	" "	16	" "	10	"	"
$S_3\ O_5$	" "	16	" "	13,33	"	"
$S_2\ O_5$	" "	16	" "	20	"	"
$S\ O_2$	" "	16	" "	16	"	"
$S\ O_3$	" "	16	" "	24	"	"

Es werden hier nun die drei Säuren $S_2\ O_2$, SO_2 und SO_3 speciell abgehandelt werden. Der Vollständigkeit wegen mögen indeß die Namen der übrigen angeführt werden:

$S_2\ O_2$ unterschweflige oder dithionige Säure,
$S_5\ O_5$ dreifachgeschwefelte Unterschwefelsäure oder Pentathionsäure,
$S_5\ O_6$ } Plessy's Säuren,
$S_4\ O_5$ } zweifachgeschwefelte Unterschwefelsäure oder Tetrathionsäure,
$S_3\ O_5$ geschwefelte Unterschwefelsäure oder Trithionsäure,
$S_2\ O_5$ Unterschwefelsäure oder Dithionsäure,
$S\ O_2$ schweflige Säure,
$S\ O_3$ Schwefelsäure.

Unterschweflige oder dithionige Säure ($S_2\ O_2$).

Unterschweflige oder dithionige Säure.

Man kennt diese Säure im isolirten Zustande nicht, sondern nur in Verbindung mit Basen. Die Salze werden dargestellt, indem man die Lösung eines schwefligsauren Salzes mit Schwefelblumen digerirt ($Na\ O,\ SO_2 + S = Na\ O,\ S_2\ O_2$), oder in eine siedende Natronlauge Schwefel einträgt; es bildet sich ein Aequivalent unterschwefligsaures Natron und zwei Aequivalente Schwefelnatrium ($3\ Na\ O + 12\ S = Na\ O,\ S_2\ O_2 + 2\ Na\ S_5$). Unterschwefligsaures Natron entsteht ferner, wenn man eine

wässrige Lösung von Zweifach-Schwefelkalium an der Luft stehen läßt ($NaS_2 + 3O = NaO, S_2O_2$). Man benutzt dieses Salz wegen seiner Eigenschaft, frischgefälltes Chlorsilber und Jodsilber aufzulösen, um in der Daguerrotypie nach der Herstelluug der Bilder das Jodsilber von den Silberplatten zu entfernen; es dient ferner zur Beseitigung des Chlors aus gebleichten Gegenständen, wie z. B. aus Badeschwämmen. Dieser Eigenschaft

Antichlor. wegen ist seine Lösung unter dem Namen **Antichlor** bekannt.

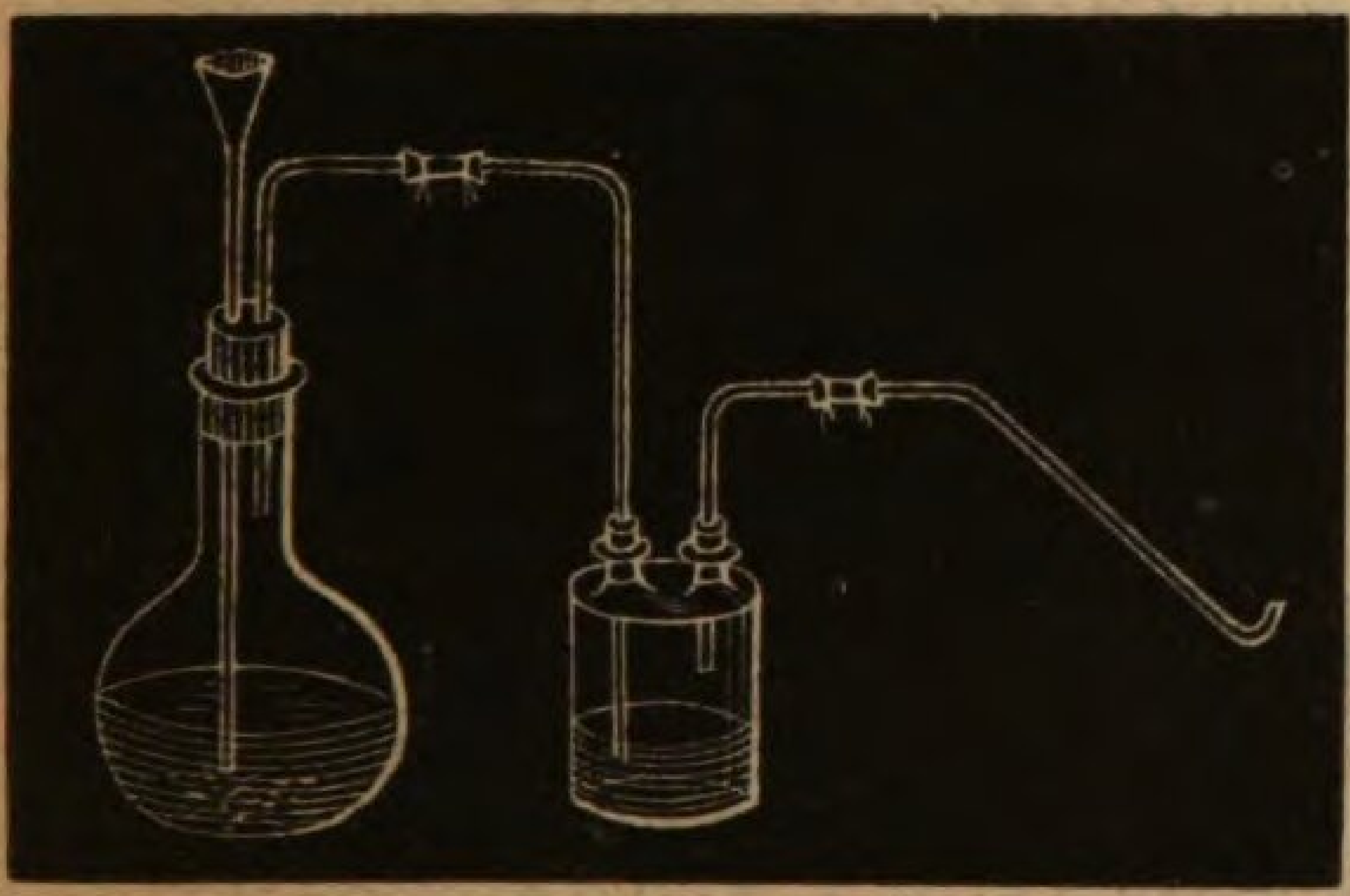
Mit Säure übergossen zerfällt die unterschweflige Säure in schweflige Säure und in Schwefel, der sich in feinzertheilter Gestalt als Schwefelmilch ausscheidet.

Schweflige Säure (SO_2).

Schweflige Säure. Diese Säure kommt sowohl gasförmig als auch in Wasser gelöst in der Natur in der Nähe von Vulkanen vor. Sie ist ein coërcibles, farbloses Gas von erstickendem Geruch und starkem unangenehmen Geschmacke. Das specifische Gewicht desselben ist 2,218. Bei einer Temperatur von —15—13⁰ oder einem Drucke von 4—5 Atmosphären wird es flüssig und stellt alsdann eine farblose, durchsichtige, sehr bewegliche Flüssigkeit dar, welche bei — 10⁰ siedet und beim Verdampfen bedeutende Temperaturerniedrigung erzeugt, so daß Quecksilber auf diese Weise zum Gefrieren gebracht werden kann. Das Gas röthet Lakmustinktur sehr stark, diese Färbung verschwindet aber nach und nach fast gänzlich. Wasser absorbirt 43 Volumen schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur, Weingeist nimmt noch weit mehr auf. Die wässrige Lösung verändert sich sehr schnell an der Luft; indem sie daraus Sauerstoff anzieht, geht sie in Schwefelsäure über. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich in der Kälte dünne Krystallschuppen ab, die aus einem Hydrat der schwefligen Säure bestehen. Bei hoher Temperatur wird die schweflige Säure von den meisten Metalloïden zersetzt, so bildet der Wasserstoff Schwefel und Wasser,

der Kohlenstoff Schwefel und Kohlenoxyd oder Kohlensäure. Chlor dagegen bildet mit der schwefligen Säure unter Mitwirkung des Sonnenlichtes eine saure Flüssigkeit, Chlorschwefelsäure; mit wässriger Schwefelsäure und Chlor aber Schwefelsäure und Salzsäure.

Fig. 50.



Darstellung von schwefliger Säure.

Gewöhnlich wird die schweflige Säure durch Zersetzen der Schwefelsäure dargestellt. Zu diesem Zwecke übergießt man Quecksilber oder Kupfer in einem Kolben mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt. Das Metall oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffes eines Theils der Schwefelsäure, während ein anderer Theil der Säure sich mit dem gebildeten Oxyde zu schwefelsaurem Quecksilber- oder Kupferoxyd vereinigt; die entstandene schweflige Säure entweicht gasförmig.

$$Hg + 2\,SO_3 = Hg\,O, SO_3 + SO_2.$$

In Fabriken ersetzt man häufig das Metall durch Holz oder Kohle, in diesem Falle erhält man aber die schweflige Säure mit Kohlensäure verunreinigt. Will man das Gas als wässrige schweflige Säure anwenden, so ist diese Methode nicht nachtheilig, weil in dem Verhältnisse, als das Wasser mit schwefliger Säure gesättigt wird, die Kohlensäure entweicht.

$$2\,SO_3 + C = 2\,SO_2 + CO_2.$$

Man erhält die schweflige Säure ferner durch Erhitzen von $5^1/_2$ Th. Braunstein (Mangansuperoxyd) mit 4 Th. Schwefel. Es entweicht schweflige Säure, während Schwefelmangan zurückbleibt, das sich zur Darstellung von Schwefelwasserstoffgas anwenden läßt.

$$Mn\,O_2 + 2\,S = Mn\,S + SO_2.$$

Daß man die schweflige Säure auch durch Verbrennen des

Schwefels an der Luft oder in Sauerstoff erhalten kann, ist bereits erwähnt worden.

Darstellung von flüssiger schwefliger Säure.

Will man flüssige schweflige Säure durch Condensation darstellen, so trocknet man das Gas, indem man dasselbe durch ein mit geschmolzenem Chlorcalcium angefülltes Rohr und dann in einen Kolben leitet, der in einer Frostmischung, z. B. in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz steht. In diesem Kolben verdichtet sich das schwefligsaure Gas zu einer Flüssigkeit.

Sulfite oder schwefligsaure Salze.

Die schweflige Säure verbindet sich mit den Basen zu den schwefligsauren Salzen, die als Neutralsalze geruchlos, als saure Salze von demselben Geruch, wie die Säure sind; sie sind meistens unlöslich und verwandeln sich an der Luft leicht in schwefelsaure Salze. Aus den schwefligsauren Salzen wird die Säure durch stärkere Säuren unter Aufbrausen ausgetrieben.

Anwendung der schwefligen Säure.

Wegen der Eigenschaft der schwefligen Säure, sauerstoffhaltigen Körpern Sauerstoff zu entziehen und in Schwefelsäure überzugehen, wird dieselbe häufig bei chemischen Operationen als Reductionsmittel angewendet; auf dieser Eigenschaft der schwefligen Säure beruht auch das Schwefeln des Weins, die durch Verbrennen des Schwefels entstandene schweflige Säure soll der in dem Wein aufgelösten atmosphärischen Luft den Sauerstoff entziehen, um erstern dadurch haltbar zu machen. Wie wir später in der Chemie der organischen Verbindungen sehen werden, ist eine sehr geringe Menge atmosphärischer Luft hinreichend, um die Essiggährung des Weines, d. h. die Umwandlung des Alkohols des Weines in Essigsäure, einzuleiten. Die schweflige Säure dient ferner zum Bleichen; man wendet hierzu entweder die gasförmige oder die in Wasser gelöste Säure an, sie dient vorzugsweise zum Bleichen von Seide, wollenem Garne, Stroh- und Korbgeflechten, zur Entfernung von Flecken aus leinenem Zeug u. s. w. Manche Pflanzenfarben werden durch schweflige Säure nicht gebleicht, sondern nur heller gemacht; manche derselben verschwinden, kommen aber wie-

(Margin note beside "Schwefeln des Weins": Schwefeln des Weins.)

der zum Vorschein. Eine rothe Rose z. B. kann durch schweflige Säure gebleicht werden, bringt man aber dieselbe in Wasser, das etwas Schwefelsäure enthält, so kommt die rothe Farbe wieder hervor.

Schwefelsäure (SO_3).

Die Schwefelsäure ist die höchste Oxydationsstufe des Schwefels. Im wasserfreien Zustande kommt sie nicht in der Natur vor, mit Wasser verbunden findet sie sich im Wasser des Essigflusses (Rio Vinagre) in Südamerika, ferner in einigen Gewässern in Tenessee, auf Java und in Italien. Mit Basen verbunden bildet sie zahlreiche Mineralien, unter denen ich den Gyps, den Schwerspath, den Cölestin und den Bleivitriol anführe. Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure kann fest und flüssig, d. h. wasserfrei und wasserhaltig als Hydrat vorkommen. Die wasserhaltige Schwefelsäure oder das Schwefelsäurehydrat ist unter dem Namen rauchende Schwefelsäure, Vitriolöl und englische Schwefelsäure bekannt.

Wie schon erwähnt worden ist, kann man Schwefelsäure nicht direct durch Zusammenbringen der Elemente darstellen. Stets entsteht sie durch Oxydation der schwefligen Säure ($SO_2 + O$). Wasserfreie Schwefelsäure.

Wenn man das rauchende Vitriolöl in einer Retorte erhitzt und eine Vorlage anbringt, die man stark abkühlt, so geht wasserfreie Schwefelsäure über, die sich in der Vorlage zu einer asbestartigen Masse verdichtet. Das rauchende Vitriolöl ist zum größten Theile zusammengesetzt: $2\,SO_3 + HO$, beim Erhitzen zerfällt es in SO_3, die in die Vorlage übergeht, während $SO_3 + HO$ in der Retorte zurückbleibt.

Die wasserfreie Schwefelsäure ist fest, weiß, undurchsichtig, dem Schnee ähnlich und von ätzendsaurem Geschmacke. Mit Wasser zusammengebracht erzeugt sie ein Geräusch, wie wenn man ein

glühendes Eisen ins Wasser taucht. Bei + 25° schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einer seidenartigen Masse. Bei höherer Temperatur verflüchtigt sie sich. In einem Porzellanrohre bis zum Rothglühen erhitzt, zerfällt sie in schweflige Säure und Sauerstoff. An der Luft verbreitet sie weiße Dämpfe und zerfließt endlich zu wässriger Schwefelsäure. Mit Schwefel zusammengebracht giebt sie eine grüne Färbung und die Säure geht in schweflige Säure über; mit Jod entsteht eine grüngelbe Flüssigkeit. Indig löst sich in ihr mit prächtig purpurrother Farbe auf, die auf Zusatz von Wasser in eine blaue übergeht.

Nordhäuser Schwefelsäure.

Die nordhäuser Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure oder das Vitriolöl ist eine ölartige Flüssigkeit von gelblicher oder oft auch brauner Farbe und schwachem stechendem Geruche. Sie ist ein veränderliches Gemenge von wasserfreier Schwefelsäure, dem Hydrate $HO, 2\,SO_3$ und dem Hydrate HO, SO_3. Man stellt sie dar, indem man calcinirten Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) aus eisernen Retorten destillirt; ein Theil der Schwefelsäure wird zersetzt, indem sich schweflige Säure bildet, während der freigewordene Sauerstoff das Oxydul in Oxyd verwandelt. Das Oxyd bleibt als rothe Masse in der Retorte zurück und heißt Colcothar oder Caput mortuum vitrioli. Die Säure geht als Flüssigkeit in die Vorlage. Diese Säure wird vorzüglich zur Auflösung des Indig's in der Färberei benutzt.

Englische Schwefelsäure.

Diese Schwefelsäure entsteht durch die Vereinigung des nordhäuser Vitriolöls mit einem Aequivalent Wasser. Da sie die gebräuchlichste und wichtigste Wasserverbindung der Schwefelsäure ist, so müssen ihre Eigenschaften vor Allem angeführt werden.

Sie stellt eine farb- und geruchlose, ölartige Flüssigkeit von außerordentlich ätzendem Geschmacke dar, die bei + 326° zu sieden beginnt und deren specifisches Gewicht 1,848 beträgt. Bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet sie nicht, zieht aber an feuchter Luft das 15fache ihres Gewichtes Wasser aus derselben an. Die-

ser hygroscropischen Eigenschaft wegen dient sie zum Austrocknen vieler Substanzen, indem man dieselben über ein offenes Gefäß mit englischer Schwefelsäure unter eine Glasglocke bringt (Trocken-apparat). Mit organischen Substanzen zusammengebracht, entzieht sie denselben ebenfalls Wasser und scheidet die Kohle aus diesen Körpern ab, sie verkohlt also dieselben. Daher kommt häufig die gelbe oder braune Farbe der Schwefelsäure, da zufällig in dieselbe gefallene organische Substanzen oder der organische Staub der Atmosphäre Kohle abscheiden. Die wasserentziehende Eigenschaft der Schwefelsäure sehen wir bis jetzt angewendet bei der Bereitung des Kohlenoxydgases und des ölbildenden Gases. In der Folge werden wir diese Eigenschaft noch häufig angewendet sehen. Wenn man Schwefelsäure mit Wasser mengt, so findet bedeutende Wärmeentwickelung statt, und das Gemenge nimmt ein kleineres Volumen ein, als die beiden Flüssigkeiten vor der Mischung. Bringt man z. B. vier Theile Schwefelsäure mit einem Theile Schnee oder gestoßenem Eisen zusammen, so erhöht sich die Temperatur beträchtlich, verfährt man aber umgekehrt und bringt man vier Theile Schnee mit einem Theil Schwefelsäure zusammen, so bemerkt man eine Temperaturerniedrigung, die bis — 20^0 betragen kann. Dieser Unterschied rührt daher, daß in dem ersten Falle eine Verbindung vor sich geht, bei der stets Wärme sich entwickelt, während in dem zweiten Falle der Schnee, um aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen zu können, eine weit größere Wärmemenge, als die aus der chemischen Einwirkung entstehende ist, braucht. Einige Metalloïde wie der Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor zersetzen die Schwefelsäure in der Wärme und verwandeln dieselbe in schweflige Säure. Gewisse Metalle zersetzen die Schwefelsäure so, daß die eine Hälfte derselben in Sauerstoff und schweflige Säure zerfällt, während die andere mit dem neu entstandenen Oxyde schwefelsaures Salz bildet; zu diesen Metallen gehören Kupfer, Silber, Quecksilber.

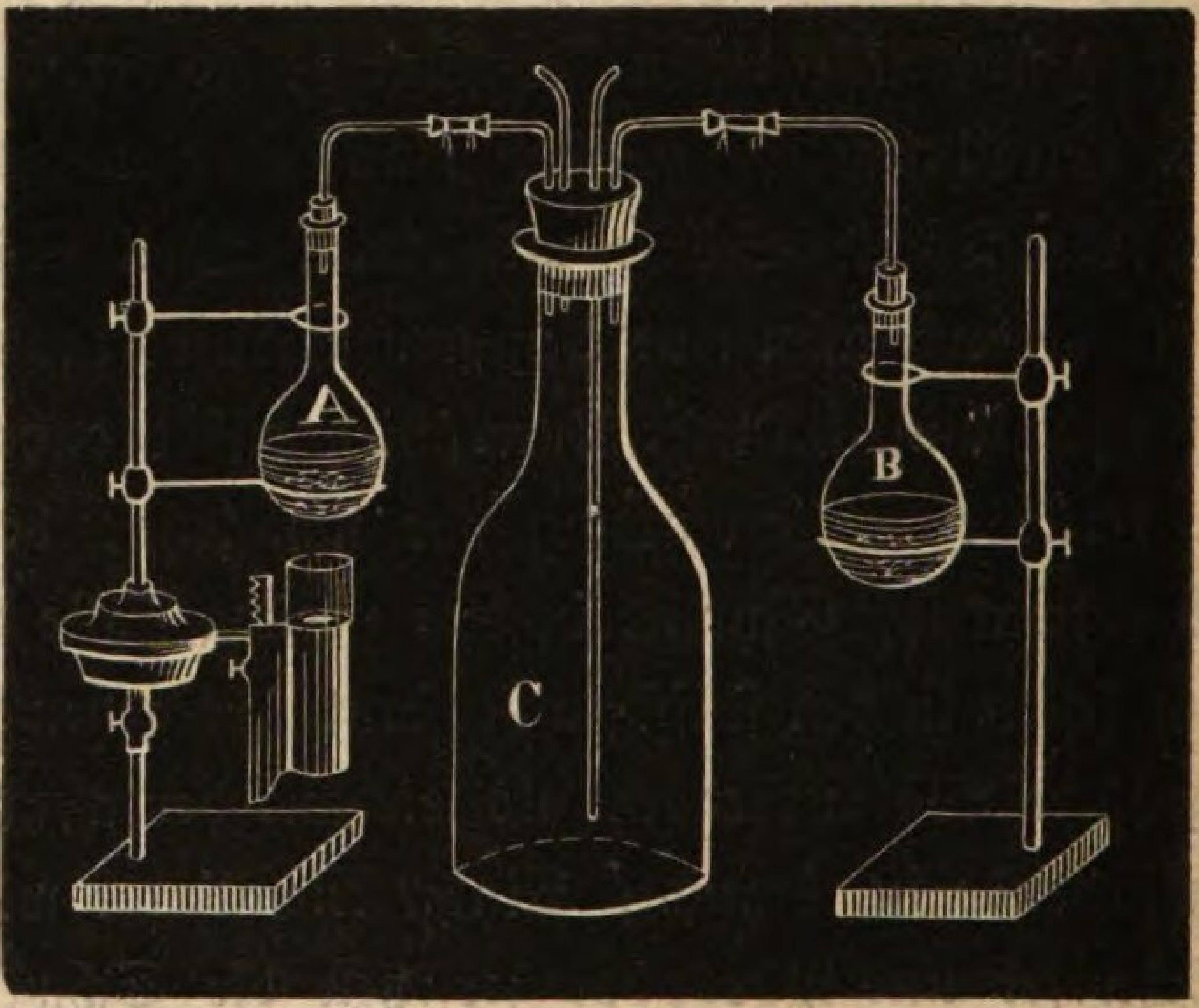
Verdünnte Säure verhält sich mit gewissen Metallen anders, indem sich hierbei nicht die Schwefelsäure, sondern das Wasser zersetzt; man erinnere sich der Wasserstoffbereitung aus verdünnter Schwefelsäure und Eisen oder Zink, wo $Fe + SO_3 + HO = FeO, SO_3 + H$.

Darstellung der englischen Schwefelsäure.

Die Darstellung der englischen Schwefelsäure beruht darauf, daß, wenn schweflige Säure mit Stickstoffoxyd und feuchter atmosphärischer Luft gemengt wird, das Stickstoffoxyd der atmosphärischen Luft ein Aequivalent Sauerstoff entzieht und in salpetrige Säure ($NO_2 + O = NO_3$) übergeht, welche ihren Sauerstoff an die schweflige Säure abgiebt und dadurch wieder zu Stickstoffoxyd reducirt wird. Die neugebildete Schwefelsäure verbindet sich mit den Wasserdämpfen zu wasserhaltiger Schwefelsäure.

Dieser Versuch läßt sich leicht anstellen, wenn man aus einem Entwickelungsapparate A schweflige Säure, die man durch Er-

Fig. 51.



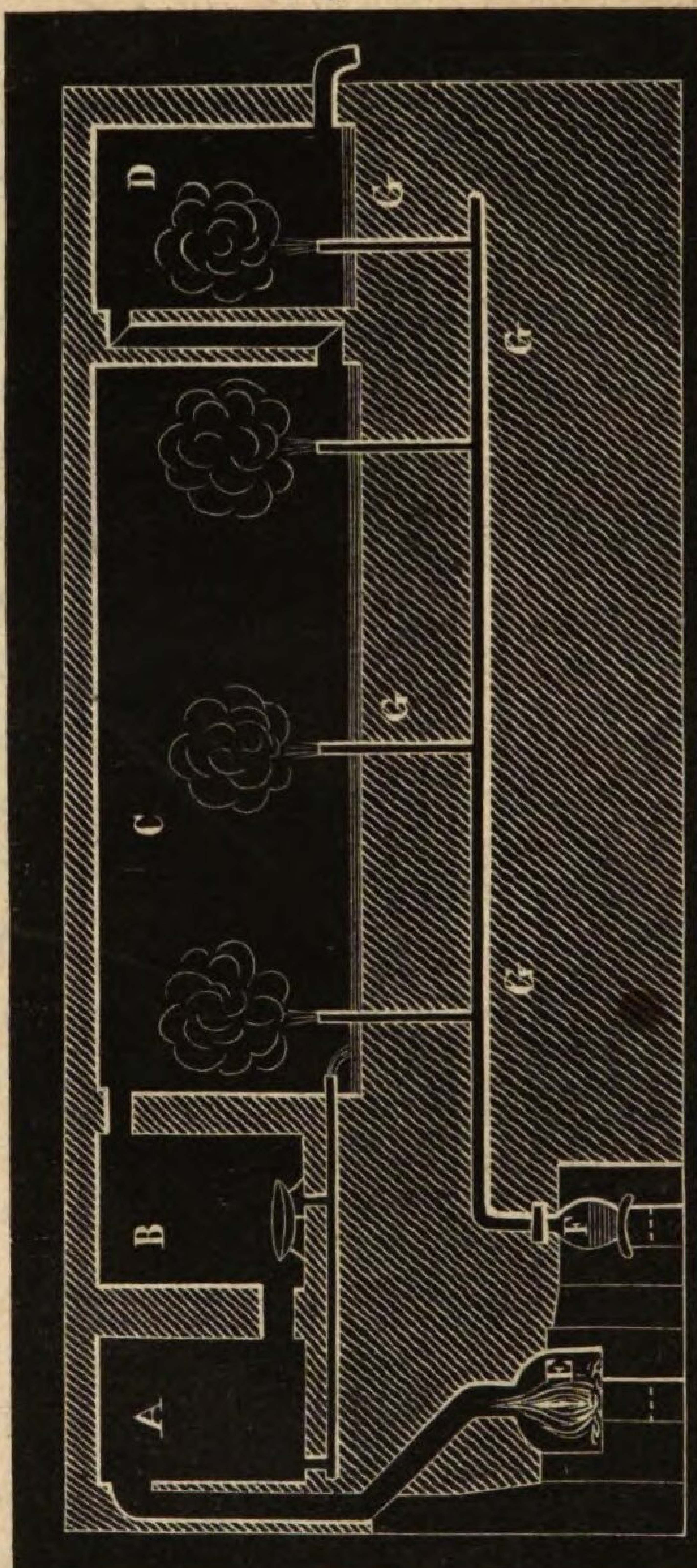
hitzen von Quecksilber oder Kupfer mit Schwefelsäure erhalten hat, in einen großen Kolben C eintreten läßt, auf dessen Boden sich warmes Wasser befindet. Sobald der Kolben hinreichend schweflige Säure enthält, läßt man Stickstoffoxydgas durch die Röhre b, das man in dem Apparat B durch Uebergießen von

Kupferblech mit Salpetersäure entwickelt hat, in den Kolben treten, welches sich sogleich in rothe Dämpfe von salpetriger Säure verwandelt. Diese werden durch die vorhandene schweflige Säure unter Schwefelsäurebildung zersetzt. Eine kleine Menge Stickstoffoxyd kann zur Umwandlung einer großen Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure dienen, vorausgesetzt natürlich, daß fortwährend atmosphärische Luft in hinreichender Menge vorhanden ist.

Im Großen ist der Vorgang derselbe, nur bedient man sich keiner Glasgefäße, sondern wendet dazu eigenthümliche Apparate an, die in dem technologischen Theile dieses Werkchens näher beschrieben werden sollen. Im Wesentlichen besteht die Methode bei Anwendung dieser Apparate darin, daß man schweflige Säure, die man durch Verbrennen des Schwefels an der atmosphärischen Luft erzeugt hat, in eine Bleikammer treten läßt, deren Boden etwas geneigt ist. Das zur Bildung der Schwefelsäure erforderliche Stickstoffoxyd stellte man früher dar, daß man entweder Salpetersäure auf Zucker oder Stärke einwirken ließ, wobei sich als Nebenproduct Oxal- oder Kleesäure bildet, oder daß man den Schwefel vor dem Verbrennen mit Chilisalpeter (salpetersaurem Natron) mengt. In letzterem Falle bildet sich zu gleicher Zeit mit der schwefligen Säure Stickstoffgas, welche gemeinschaftlich in die Bleikammer einströmen, während als Rückstand in dem Gefäße schwefelsaures Natron zurückbleibt. Zu gleicher Zeit strömen Wasserdämpfe in die Bleikammer ein, um die entstandene Schwefelsäure aufzunehmen.

Das jetzt allgemein angewendete Verfahren der Schwefelsäurefabrikation wird aus umstehender Skizze (Fig. 52.) deutlich werden.

Fig. 52.



Es besteht darin, daß man die durch Verbrennen des Schwefels erzeugte schweflige Säure erst in eine Kammer A und von da aus in eine zweite B leitet, in welcher sich weite offene Gefäße mit concentrirter Salpetersäure befinden. Die schweflige Säure zersetzt hierbei die Salpetersäure in Untersalpetersäure und verwandelt sich dadurch in Schwefelsäure ($NO_5, HO + SO_2 = NO_4 + SO_3, HO.$) Die Untersalpetersäure zerfällt unter Einwirkung des Wassers in Salpetersäure und salpetrige Säure ($2 NO_4 + HO = NO_5, HO + NO_3$) und die salpetrige Säure durch längere Einwirkung des Wassers in Salpetersäure und Stickstoffoxyd ($3 NO_3 + HO = NO_5, HO + 2 NO_2$). Die während dieses Vorganges entstandene Salpetersäure und die zuletzt aus dem Stickstoff entstandene salpetrige Säure wirken von Neuem unter Mitwirkung von Wasser auf die schweflige Säure ein, so daß der Proceß ununterbrochen fortgeht. In der Kammer C geht die eigentliche Schwefelsäurebildung vor sich, der Boden derselben ist mit verdünnter Schwefelsäure bedeckt, damit die Bleiplatten durch die Salpetersäure nicht angegriffen werden. Die sich in allen Kammern A, B, C und D gebildet habende

Schwefelsäure läuft in der großen, etwas tiefer gelegenen Kammer C zusammen. Es muß stets für Luftzug gesorgt werden, damit die eine Hauptbedingung die atmosphärische Luft nie mangelt. Das zur Bildung nothwendige Wasser wird aus dem Dampfkessel F als Dampf entwickelt und durch die Röhren G, G in die Bleikammern geführt.

Die auf diese Weise entstandene Schwefelsäure ist aber sehr wasserhaltig; man befreit sie von diesem Wasser durch Abdampfen in Blei- oder in Platingefäßen, bis sie ein specifisches Gewicht von 1,848 zeigt. Da die gewöhnliche Säure stets etwas schwefelsaures Bleioxyd und andere nicht flüchtige Bestandtheile enthält, so wird sie durch Destillation gereinigt; die Schwefelsäure zeigt beim Sieden ein lebhaftes Stoßen, was das Zerbrechen der gläsernen Destillirgefäße zur Folge haben kann; dieses Stoßen läßt sich vermeiden, wenn man in die gläserne Retorte einen zusammengewickelten Platindraht oder Stückchen von Sandstein bringt. Destillirte Schwefelsäure.

Die gehörige Concentration der Schwefelsäure wird durch das specifische Gewicht erkannt. In einer Platinschale verdampft, darf sie keinen Rückstand hinterlassen. Ein Tropfen rother schwefelsaurer Manganoxydlösung darf in die Schwefelsäure gebracht, seine rothe Farbe nicht verlieren, außerdem ist schweflige Säure vorhanden. Ein Krystall von Eisenvitriol darf in der Schwefelsäure sich nicht mit einem braunrothen Wölkchen umgeben, das auf Salpetersäure deuten würde. Mit Wasser vermischt, darf kein rothes Pulver sich absetzen (Selen). In der verdünnten Säure darf durch Schwefelwasserstoff keine gelbe Fällung entstehen (Arsenik). Prüfung auf die Reinheit der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure ist ohne Zweifel eine von denjenigen Substanzen der Chemie, die am meisten Anwendung finden. Man braucht sie zur Darstellung unzähliger chemischer, pharmaceutischer und technischer Präparate, in der Färberei; in der Kattundruckerei; Anwendung der Schwefelsäure.

zum Beizen des Gußeisens, wegen seiner Eigenschaft, gewisse organische Körper zu verkohlen; zur Raffinirung des Oeles; zur Scheidung gewisser Metalle und namentlich in der neuern Zeit zur Scheidung des Silbers vom Golde (Affinirungsproceß) u. s. w.

Verbindungen der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure verbindet sich mit den Basen zu den schwefelsauren Salzen oder Sulfaten. Im Allgemeinen läßt sich annehmen, daß die Schwefelsäure die größte Verwandtschaft zu den Basen hat und selten durch eine andere Säure auf nassem Wege ausgetrieben werden kann. In den schwefelsauren Neutralsalzen verhält sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 : 3. Sie sind alle im Wasser löslich, ausgenommen der schwefelsaure Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd, von denen sich das erste nicht, die drei übrigen nur schwierig lösen. In Alkohol sind sie sämmtlich unlöslich.

Erkennung der Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure läßt sich leicht an den oben angegebenen Eigenschaften erkennen. In höchst verdünntem Zustande oder in Verbindung mit Basen erkennt man sie leicht daran, daß aus der wässrigen Lösung die Schwefelsäure durch ein Barytsalz (salpetersauren Baryt oder Chlorbaryum) als weißer, aus schwefelsaurem Baryt bestehender, Niederschlag gefällt wird, der sich weder in siedendem Wasser, noch in Säuren löst.

Fernere Verbindungen des Schwefels.

Der Schwefel kann sich ferner verbinden mit Wasserstoff und Kohlenstoff. Wasserstoffverbindungen kennt man zwei, den Wasserstoffschwefel oder die hydrothionige Säure und den Schwefelwasserstoff oder die Hydrothionsäure. Der Kohlenstoff verbindet sich mit dem Schwefel nur zu Schwefelkohlenstoff oder Schwefelalkohol.

Wasserstoffschwefel.

Der Wasserstoffschwefel oder die hydrothionige Säure entsteht, wenn man eine Lösung von Fünffach-Schwefelkalium in Salzsäure gießt; die Verbindung scheidet sich als gelbe ölartige Flüssigkeit aus. Sie ist von keiner Bedeutung.

Schwefelwasserstoff (SH).

Der Schwefelwasserstoff, die Hydrothionsäure oder die Schwefelwasserstoffsäure findet sich in der Natur in den Mineralwässern, die man mit dem Namen Schwefelwässer bezeichnet, zu ihnen gehört z. B. das Aachner Wasser. Er entsteht ferner bei der Fäulniß schwefelhaltiger thierischer Körper, wie des Eiweißes. Schwefelwasserstoff.

Der Schwefelwasserstoff erscheint als ein farbloses, coërcibles Gas, von unangenehmem Geruche nach faulen Eiern und bitterm Geschmacke. Brennende Körper löschen in demselben aus, Thiere werden durch dasselbe getödtet. Es ist sehr verbrennbar und verbrennt mit blaßblauer Flamme zu Wasser und schwefliger Säure, gewöhnlich scheidet sich dabei etwas Schwefel aus. Das specifische Gewicht dieses Gases beträgt 1,19. Bei einem Drucke von 17 Atmosphären wird das Gas flüssig und bildet eine farblose sehr bewegliche Flüssigkeit von 0,9 specifischem Gewichte. Wasser löst drei Volumen Wasserstoffgas und Alkohol sechs Volumen desselben auf. Die wässrige Auflösung verändert sich schnell an der Luft, es bildet sich unter Schwefelabsatz Wasser. Wenn man wasserhaltigen Alkohol bis auf —20° abkühlt und diese Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas sättigt, so bilden sich farblose Krystalle von Schwefelwasserstoffhydrat, die aber bei der geringsten Wärme unter Aufbrausen zerstört werden. Eigenschaften.

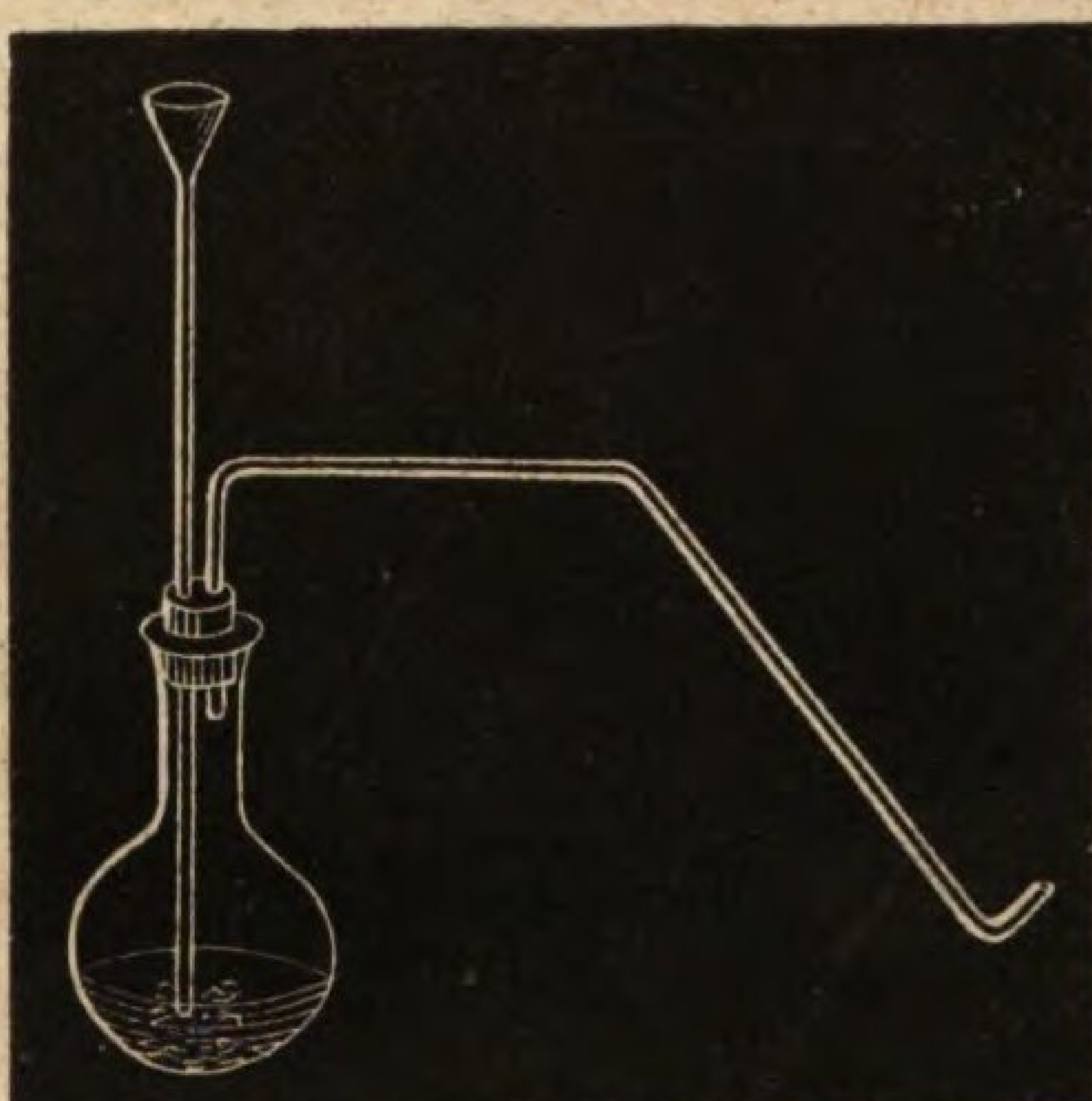
Das Schwefelwasserstoffgas ist sehr giftig. Einige Blasen dieses Gases in einem Zimmer verbreitet, reichen hin, um bei einzelnen Personen Ohnmacht zu bewirken. Das beste Mittel, den Geruch zu zerstören, ist Räucherung mit Chlorgas; das Chlor entzieht dem Schwefelwasserstoff den Wasserstoff und bildet mit demselben Chlorwasserstoff oder Salzsäure, während Schwefel abgeschieden wird ($SH + Cl = Cl\,H + S$). Durch die Metalle wird das Schwefelwasserstoffgas in der Hitze so zersetzt, daß Wasserstoff

entweicht und Schwefelmetalle sich bilden. Sauerstoffsäuren, die leicht ihren Sauerstoff abgeben, wie die Untersalpetersäure, zersetzen den Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur. Fast alle Metalloxyde werden durch Schwefelwasserstoff so zersetzt, daß sich Schwefelmetall und Wasser bildet.

Darstellung des Schwefelwasserstoffes.

Während man Wasserstoffgas entwickelt, indem man Eisen mit Wasser und Schwefelsäure zusammenbringt, wobei schwefelsaures Eisenoxydul gebildet wird, ist der Unterschied bei der Darstellung des Schwefelwasserstoffgases nur der, daß man anstatt des Eisens, die Verbindung desselben mit Schwefel, das Schwefeleisen nimmt. Diese Verbindung, welche man erhält, indem man weißglühendes Eisen mit Schwefel zusammenbringt oder Eisenfeile mit Schwefelblumen erhitzt, wird in dem bekannten Entwickelungsapparate (Fig. 53) mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen. Es wird hierbei eben so wie bei der Wasserstoffentwickelung Wasserstoffgas, aber zu gleicher Zeit auch Schwefel frei, welche Elemente sich beide im Augenblicke des Freiwerdens mit einander zu Schwefelwasserstoffgas verbinden.

Fig. 53.



Bei Anwendung von Schwefelsäure ist der Vorgang:

$$Fe\,S + HO + SO_3 = (Fe\,O, SO_3) + SH$$

und bei Anwendung von Salzsäure:

$$Fe\,S + Cl\,H = Fe\,Cl + SH.$$

Anstatt des Schwefeleisens kann man zur Schwefelwasserstoffentwicklung auch andere Schwefelmetalle, wie Schwefelantimon oder Schwefelmangan, wenn man dasselbe als Nebenproducte erhalten kann (siehe Seite 83.), anwenden.

Wie schon erwähnt wurde, hat das Schwefelwasserstoffgas die Eigenschaft, einen großen Theil der Metalloxyde aus ihren Lösungen als Schwefelmetall zu fällen. Da nun aber einige dieser Metalloxyde, je nachdem die Lösung sauer oder neutral ist, gefällt oder nicht gefällt werden, und die entstehenden Niederschläge oft eigenthümliche Färbungen zeigen; so giebt der Schwefelwasserstoff dem Chemiker ein Mittel an die Hand, die Metalle von einander zu unterscheiden und trennen zu können. Er ist deßhalb für den Chemiker einer der wichtigsten Körper. Einige Metalle, wie z. B. Zinn und Arsenik werden gelb, Antimon roth, Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber, Wismuth u. s. w. schwarz gefällt; andere Metalle, wie Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink werden durch Schwefelwasserstoff aus ihren sauren Lösungen nicht gefällt. Anwendung des Schwefelwasserstoffs.

Zur Prüfung auf diese verschiedenen Metalle stellt man sich ein mit Schwefelwasserstoffgas gesättigtes Wasser dar.

Die unter dem Namen der Hahnemann'schen Weinprobe bekannte Flüssigkeit stand früher in großem Ansehn, als die Weinhändler dem Wein die Säure noch durch Bleiglätte zu entziehen suchten. Einige Tropfen dieser Flüssigkeit mit bleihaltigem Wein vermischt, geben einen schwarzen Niederschlag. Diese Flüssigkeit ist nichts anderes, als ein gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, welches etwas Weinsäure aufgelöst enthält. Der schwarze, im bleihaltigen Weine entstehende Niederschlag ist demnach Schwefelblei. Der Zusatz der Weinsäure dient dazu, um die Flüssigkeit sauer zu machen, und die Fällung etwa vorhandenen Eisens zu verhindern, da Eisen aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt wird. Hahnemann's Weinprobe.

Schwefelkohlenstoff (CS_2).

Diese interessante Verbindung bildet sich, wenn Kohle in Schwefeldampf geglüht wird, sie hat eine Zusammensetzung, welche Schwefelkohlenstoff oder Schwefelalkohol.

der der Kohlensäure analog ist, nur daß bei ihr der Schwefel den Sauerstoff vertritt. Sie findet sich nirgends in der Natur.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose Flüssigkeit von anfänglich unangenehmen, den faulen Eiern ähnlichem, und darauf ätherischem betäubendem Geruche. Er bricht das Licht sehr stark; der Geschmack ist scharf und brennend; sein specif. Gewicht beträgt 1,272, er siedet bei + 47° und bewirkt beim Verdunsten eine bedeutende Temperaturerniedrigung. Er ist in Wasser unlöslich. Seiner großen Flüchtigkeit wegen bewahrt man ihn unter Wasser auf. An der Luft mit einem brennenden Körper berührt, entzündet er sich und erzeugt als Verbrennungsproducte Kohlensäure und schweflige Säure, denn:

$$CS_2 + 6\,O = CO_2 + 2\,SO_2.$$

Er dient als Auflösungsmittel für Schwefel und Phosphor; beide Körper scheiden sich beim Verdunsten dieser Lösung krystallinisch ab und zwar der Schwefel in Octaedern (α Modification). Der Schwefelkohlenstoff wird in der Hitze durch mehrere Metalle zersetzt.

Gegen Schwefelbasen z. B. Schwefelkalium verhält sich der Schwefelkohlenstoff als Sulfosäure und bildet eine Klasse von Salzen die **Sulfocarbonate**.

Mit Schwefelwasserstoff bildet der Schwefelkohlenstoff eine eigenthümliche Säure, die **Kohlenschwefelwasserstoffsäure**, $CS_2 + SH$ oder CS_3H.

Darstellung des Schwefelkohlenstoffes. Man stellt den Schwefelkohlenstoff dar, entweder indem man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet, oder indem man ein Gemenge von Schwefelkies mit Kohle destillirt.

Anwendung. Der Schwefelkohlenstoff dient als Arzneimittel, in der neuern Zeit ähnlich dem Aether und Chloroform zum Betäuben, sowie als Trennungsmittel in der analytischen Chemie.

Selen (Se).

(Aequivalent = 40; specif. Gewicht = 4,3.)

Dieses Element ist mit dem Schwefel in allen Beziehungen verwandt. Es ist indeß nur von untergeordneter Wichtigkeit, daher wird es hier nur in der Kürze abgehandelt werden.

Es findet sich nur sparsam in der Natur an einige Metalle, als an Blei, Quecksilber, Kobalt und Kupfer gebunden, so wie in einigen Kupfer- und Eisenkiesen vor. Vorkommen.

Das Selen erscheint als eine amorphe bleigraue Masse, von etwas metallischem Glanze. Der Bruch ist glasig. In fein getheilter Gestalt, so wie es aus Lösungen erhalten wird, erscheint es als rothes Pulver; es ist geruch- und geschmacklos; in Wasser nicht, in Alkohol und Aether nur schwierig löslich; bei + 100 wird es weich, bei 105° schmilzt es und verwandelt sich bei 700° in gelbbraune Dämpfe. In der Luft entzündet es sich nicht, verbreitet aber in der Wärme einen weißen Rauch, der aus seleniger Säure besteht. An der Luft erwärmt, verbreitet es einen eigenthümlichen Geruch nach faulen Rettigen, an welchem es leicht erkannt und von allen andern Körpern unterschieden werden kann. Eigenschaften.

Das Selen verbrennt beim Erhitzen im Sauerstoffe mit blaßblauer Flamme zu seleniger Säure. Gegen Metalle verhält es sich wie der Schwefel.

Man stellt das Selen durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit selenhaltigem Schwefel dar; es bildet sich schweflige Säure, die gasförmig entweicht und Schwefelmangan, während Selen sublimirt, Darstellung.

$$SeS_2 + MnO_2 = Se + SO_2 + SMn.$$

oder durch Behandeln einer Lösung von selenigsaurem Natron mit schwefliger Säure, es bildet sich schwefelsaures Natron, während Selen als rothes Pulver gefällt wird.

Verbindungen des Selens.

Sauerstoffverbindungen.

Man kennt drei Sauerstoffverbindungen, nämlich das Selenoxyd SeO, die selenige Säure SeO_2 und die Selensäure SO_3.

Das Selenoxyd ist sehr problematisch. Der rettigähnliche Geruch, den man beim Erhitzen des Selens an der Luft erhält, soll von diesem Oxyd herrühren.

Selenige Säure.

Die selenige Säure ist ein weißer, krystallinischer Körper, ohne Geruch und von saurem Geschmacke; sie ist flüchtig und giebt einen gelben Dampf, der sich in schönen Nadeln condensirt. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und löst sich leicht in Wasser.

Schwefelwasserstoffgas zerlegt sie in Wasser und Schwefelselen ($SeO + 2\,SH = SeS + 2\,HO$). Man erhält diese Säure durch Verbrennen des Selens in Sauerstoff oder durch Behandeln des Selens mit Königswasser.

Selensäure.

Die Selensäure ist wie die Schwefelsäure eine ölartige, farblose, sehr kaustische Flüssigkeit, welche sich bei $+ 285^0$ in selenige Säure und Sauerstoff zersetzt. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an sich, und kann ohne Wasser nicht bestehen. In ihren Verbindungen hat sie die größte Aehnlichkeit mit der Schwefelsäure; die selensauren Salze lassen sich aber leicht dadurch von den schwefelsauren Salzen unterscheiden, daß die erstern auf glühenden Kohlen wie Salpeter verpuffen und mit Salmiak erhitzt, Selen ausscheiden. Man stellt diese Säure durch Zusammenschmelzen eines selenigsauren Salzes mit Salpeter, Binden der gebildeten Selensäure an Bleioxyd und Zersetzen des selensauren Bleioxydes mittelst Schwefelwasserstoff dar ($PbO, SeO_3 + SH = SeO_3, HO + SPb$). In Bezug auf die selensauren Salze ist noch zu erwähnen, daß sie mit den schwefelsauren isomorph sind.

Selenwasserstoff.

Ebenso wie der Schwefel verbindet sich das Selen im Augenblicke des Freiwerdens mit Wasserstoff zu Selenwasserstoff. Man stellt ihn durch Uebergießen von Seleneisen mit verdünnter Schwe-

felsäure dar. Er verhält sich durchaus, wie der Schwefelwasserstoff und ist eins der stärksten tödtlichsten Gifte.

Eine dem Schwefelkohlenstoff analoge Verbindung des Selens mit dem Kohlenstoff ist nicht bekannt.

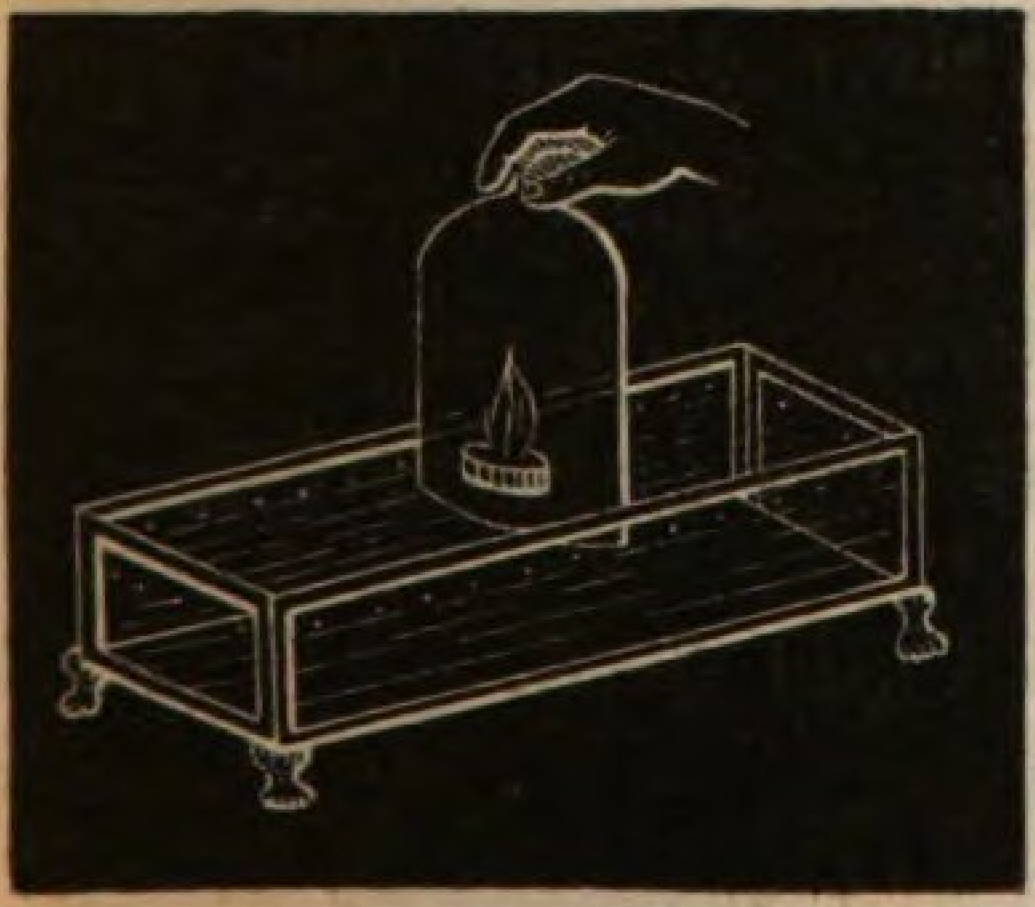
Stickstoff (N).

(Aequivalent = 14; specif. Gewicht = 0,976).

Der Stickstoff, Salpeterstoff oder das Azot findet sich in vorwaltender Menge in der atmosphärischen Luft vor, außerdem in geringer Menge in einigen mineralischen Substanzen, sowie in verschiedenen Pflanzen- und Thierkörpern. Stickstoff. Vorkommen.

Der Stickstoff ist ein permanentes, farb- und geruchloses Gas, das weder die Verbrennung noch die Athmung unterhalten kann. Dieses Gas löst sich nur wenig in Wasser und kann sich direct nicht mit andern Körpern verbinden; die Vereinigung geht stets im Augenblick des Freiwerdens des Stickstoffs aus einer Verbindung vor sich. Der Stickstoff unterscheidet sich überhaupt vor andern Gasen mehr durch negative als durch seine positiven Eigenschaften. Mit der Kohlensäure könnte der Stickstoff wegen seines indifferenten Verhaltens gegen die Verbrennung verwechselt werden, beide Körper unterscheiden sich aber leicht dadurch, daß Kohlensäure Kalkwasser trübt, während Stickstoff dasselbe nicht verändert. Eigenschaften.

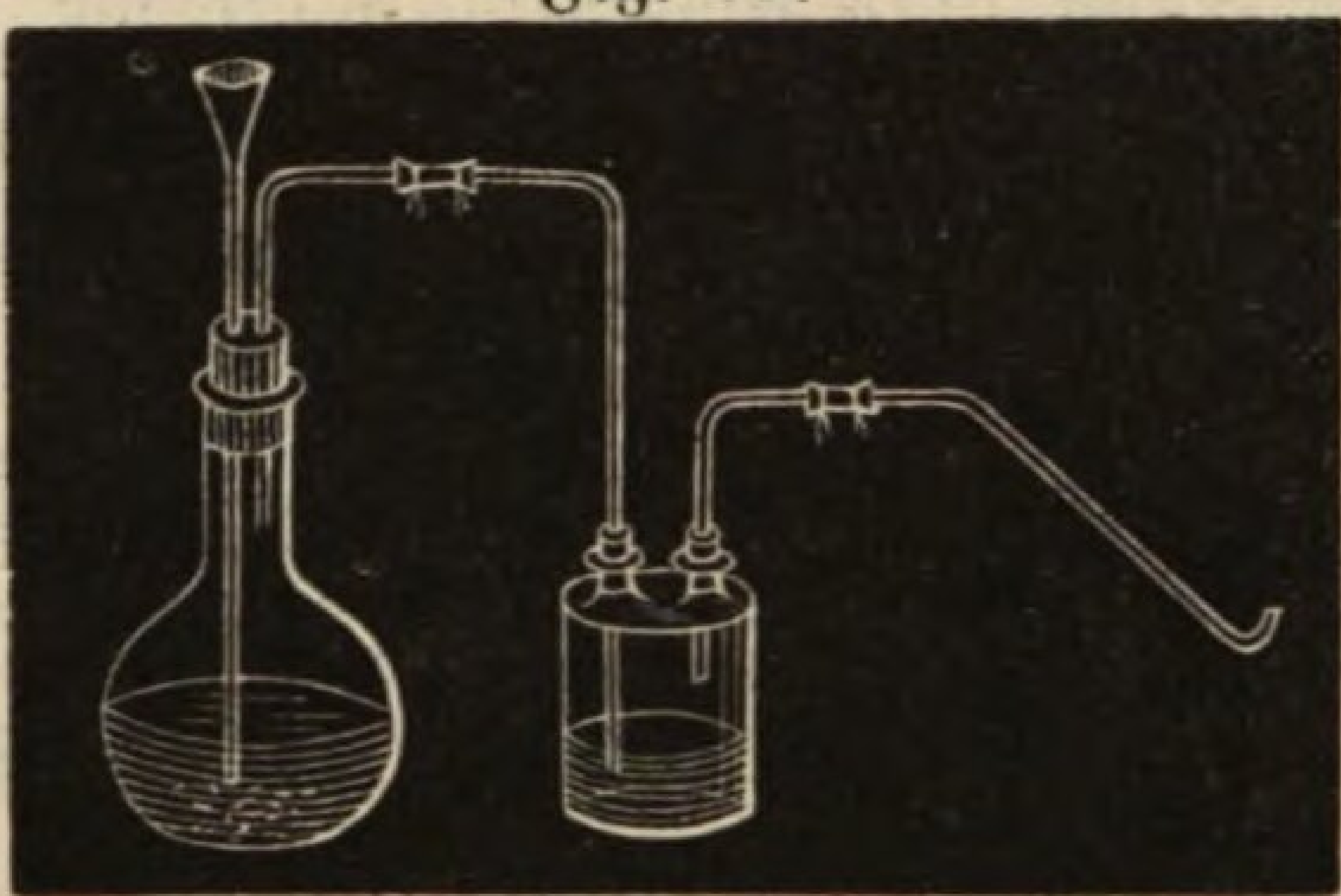
Fig. 54.



Das Stickstoffgas läßt sich leicht aus der atmosphärischen Luft gewinnen, indem man auf einen breiten Kork, der auf dem Wasser der pneumatischen Wanne schwimmt (Fig. 54), eine kleine Porcellanschale bringt, darauf etwas mit Alkohol befeuchtete Baumwolle oder ein Stückchen Phosphor anzündet und darüber Darstellung.

eine mit Luft gefüllte Glasglocke deckt, so daß dieselbe ein wenig in das Wasser hineintaucht. Indem der Sauerstoff von den brennenden Körpern verzehrt wird, nimmt das Volumen der Luft ab, nur das Wasser tritt in die Glocke und füllt ein Fünftheil derselben an. Das auf diese Weise erhaltene Stickstoffgas ist aber nicht ganz rein, sondern enthält außer etwas Sauerstoff noch etwas Kohlensäure oder phosphorige Säure.

Fig. 55.



Reines Stickstoffgas erhält man, wenn man Chlorgas durch eine wäßrige Ammoniaklösung leitet. Man bedient sich hierzu des abgebildeten Apparates Fig. 55. In dem ersten Kolben entwickelt man unter Erwärmen Chlorgas vermittelst Mangansuperoxyd und Salzsäure und leitet dieses Gas in den zweiten Kolben, der das Ammoniak enthält; das sich entwickelnde Stickstoffgas entweicht durch die an den zweiten Kolben angebrachte Gasleitungsröhre und wird in beliebigen Gefäßen in der pneumatischen Wanne aufgefangen. Man muß bei dieser Operation sorgfältigst dafür sorgen, daß stets überflüssiges Ammoniak vorhanden ist, weil sich außerdem eine höchst gefährliche Verbindung, der Chlorstickstoff bilden könnte. — Der Vorgang hierbei ist folgender. Ammoniak besteht aus Stickstoff und Wasserstoff (NH_3), durch Hinzutreten von Chlorgas wird ein Theil Ammoniak zersetzt; der Stickstoff wird frei, während der Wasserstoff mit dem Chlor zu Salzsäure zusammentritt und mit dem unzersetzten Ammoniak, salzsaures Ammoniak oder Salmiak bildet.

$$4\,NH_3 + 3\,Cl = 3\,(NH_3 + Cl\,H) + N.$$

Den Stickstoff erhält man ferner durch Erhitzen von salpetrig-

saurem Ammoniak in einer Retorte und Auffangen des sich entwickelnden Gases.

$$NH_3, HO + NO_3 = 4\,HO + 2\,N.$$

Die atmosphärische Luft.

Ehe wir zu den Verbindungen des Stickstoffs übergehen, müssen wir bei einem Gemenge, bei der atmosphärischen Luft verweilen. Die atmosphärische Luft.

Die atmosphärische Luft besteht aus einem Gemenge von 79 Volumen Stickstoffgas mit 21 Volumen Sauerstoffgas, etwas Wasserdampf, Ammoniak und Kohlensäuregas. Sie ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses permanentes Gas, das zusammendrückbar und elastisch ist. Ein Liter Luft wägt 2,80 Gramme. Das Gewicht der Luft kann man leicht nachweisen, indem man einen mit Luft gefüllten Ballon wägt, ihn dann vermittelst der Luftpumpe luftleer macht und abermals wägt. Die Schwere der Luft führte zur Entdeckung des Barometers oder des Luftdruckmessers. Barometer. Es ist hier nicht der Ort, von der Construction und den verschiedenen Arten der Barometer zu sprechen, es genüge anzuführen, daß der Barometer als ein zweischenklicher Heber betrachtet werden kann, dessen einer Schenkel die Barometerröhre und dessen anderer Schenkel die Luftsäule ist. Die Höhe der Quecksilbersäule in der Barometerröhre beträgt 28 pariser Zolle oder 760 Millimeter. Diese Säule hält also der Luftschicht, die allenthalben unseren Erdkörper umgiebt, das Gleichgewicht. Daß dem so sei, können wir durch eine Wassersäule nachweisen, die, weil das spec. Gewicht des Quecksilbers $13\frac{1}{2}$mal höher, als das des Wassers ist, also auch $13\frac{1}{2}$ so hoch, als die Quecksilbersäule, demnach gegen 33 Fuß hoch sein muß.

Eine Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe ist, wie wir so eben sahen, gleich dem Drucke der Luft unter den gewöhn- Was man unter einer Atmosphäre versteht.

lichen Bedingungen. Diesen Druck nennt man eine Atmosphäre. Sagt man daher, man setze ein Gas dem Drucke von zwei Atmosphären aus, so will dies mit andern Worten sagen, daß dieses Gas eine Quecksilbersäule von $760 \times 2 = 1520$ Millimetern zu tragen habe.

Fernere Eigenschaften der Luft.

Die Luft ist ein schlechter Leiter der Wärme und Electricität; Wasser löst sie auf; man hat gefunden, daß die im Wasser gelöste Luft sauerstoffreicher als die gewöhnliche atmosphärische Luft sei.

Nutzen der Luft.

Die Luft dient zur Unterhaltung des Athmungs-, Vegetations- und Verbrennungsprocesses, obgleich es eigentlich nur der Sauerstoff derselben ist, der in der atmosphärischen Luft wirkt. Der Stickstoff kommt hauptsächlich als Verdünnungsmittel des Sauerstoffs in Betracht, da reines Sauerstoffgas für Pflanzen und Thiere nur nachtheilig wirken würde. Die Luft, die durch die seit Jahrtausenden in derselben athmenden Thiere und Pflanzen nach und nach ihres Sauerstoffs beraubt und durch die ausgeathmete Kohlensäure, kohlensäurereicher geworden sein sollte, zeigt dennoch jetzt allenthalben die nämliche Zusammensetzung, die sie früher hatte. Und es wäre wohl dieser Umstand ewig ein Räthsel geblieben, wenn es nicht geistreichen Forschern gelungen wäre nachzuweisen, daß die Pflanzen es sind, welche die durch Athmen, Verbrennung u. s. w. gleichsam verdorbene Luft wieder verbessern. Die Pflanzen absorbiren, wie schon bei Gelegenheit der Kohlensäure angegeben wurde, die Kohlensäure aus der Luft und verwenden den Kohlenstoffgehalt derselben zur Bildung ihrer Organe, der Sauerstoffgehalt geht aber zum größten Theile wieder in die Atmosphäre über, da bekanntlich die Pflanzen nur so viel Sauerstoff aufnehmen, als hinreichend ist, um mit den in ihnen enthaltenen Wasserstoff, Wasser zu bilden.

Der Stickstoff der Atmosphäre ist aber nicht nur Verdünnungsmittel des Sauerstoffs. Indem derselbe mit Wasserstoff

unter Gegenwart von Wasser und Mitwirkung eines electrischen Funkens Ammoniak bilden kann, sehen wir in dem aus dem Stickstoff entstandenen Ammoniak der Atmosphäre diejenige Substanz, welche den Pflanzen den zu ihrer Vegetation erforderlichen Stickstoff liefert, eben so wie es bei der Kohlensäure für den Kohlenstoff der Fall ist. Wie aber der Stickstoff in die Pflanzen- und Thierkörper in Gestalt von Ammoniak gelangt, so kehrt er auch wieder, bei der Verwesung dieser Substanzen als Ammoniak in die Atmosphäre zurück.

Ueber einige andere organische Bestandtheile der Atmosphäre, über Miasmen, Keime und Samen mikroskopischer Pflanzen und Thiere wird in dem organischen Theile dieses Werkchens die Rede sein.

Verbindungen des Stickstoffs.

Der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in fünf Verhältnissen; diese heißen: Oxydationsstufen des Stickstoffs.

Stickstoffoxydul oder Lustgas	NO	enthält auf	14 Th. Stickstoff	8 Th. Sauerstoff
Stickstoffoxyd oder Salpetergas	NO_2	„ „	14 „ „	16 „ „
Salpetrige Säure	NO_3	„ „	14 „ „	24 „ „
Untersalpetersäure	NO_4	„ „	14 „ „	32 „ „
Salpetersäure	NO_5	„ „	14 „ „	40 „ „

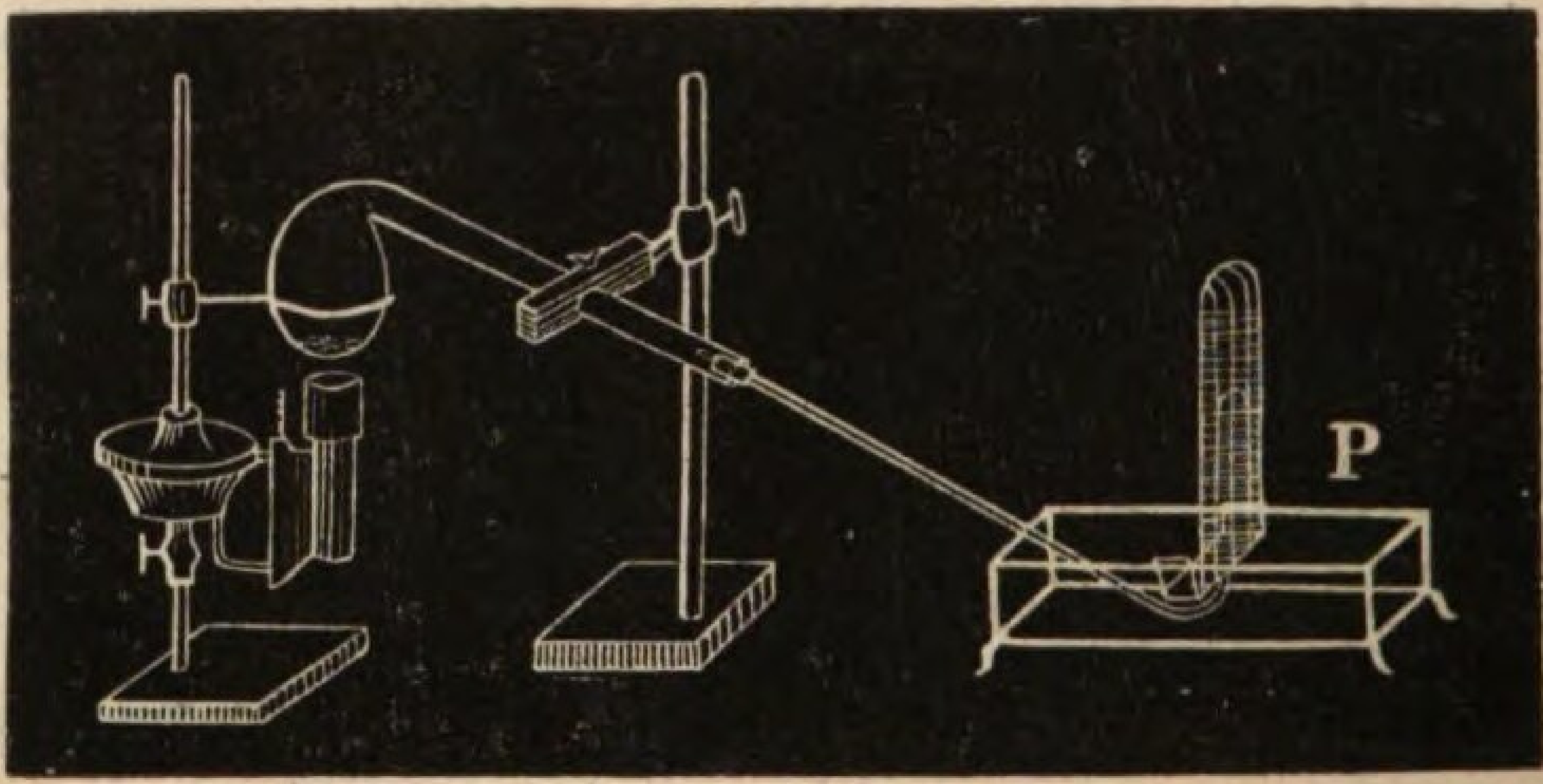
Das Stickstoffoxydul, Lust- oder Wonnegas wird stets künstlich dargestellt. Es ist ein coercibles Gas, ohne Farbe, Geruch und Geschmack, das bei einem Drucke von ungefähr 50 Atmosphären flüssig wird. Es ist einathembar und verursacht beim Einathmen eine Art Rausch und Aufregung, die zuweilen von bedenklichen Folgen begleitet ist; dieser Eigenschaft wegen hat dieses Gas den Namen Lust- oder Wonnegas erhalten. Es un- Stickstoffoxydul. NO.

terhält das Verbrennen, löst sich etwas in Wasser und ertheilt demselben einen süßlichen Geschmack. Es kann sich direct nicht mit Sauerstoff verbinden; mit Wasserstoff gemengt und angezündet, findet eine lebhafte Detonation unter Wasserbildung statt, der Stickstoff wird hierbei frei. Durch Hitze und Electricität wird es zerlegt in Stickstoff und Untersalpetersäure.

Darstellung des Stickstoffoxyduls.

Man stellt das Stickstoffoxydul am Besten durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak in einer Retorte und Auffangen des Gases in der pneumatischen Wanne unter warmem Wasser dar. (Fig. 56.) Das salpetersaure Ammoniak zerfällt hierbei in

Fig. 56.



Wasser und Stickstoffoxydul und es bleibt nichts in der Retorte zurück, denn:

$$NH_3, HO + NO_5 = 4HO + 2NO.$$

Beim Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure erhält man ebenfalls dieses Gas rein. Endlich läßt es sich noch durch Reduction der nächstfolgenden Oxydationsstufe, des Stickstoffoxydes mittelst Schwefelleber, schwefligsaurer Salze, angefeuchteter Eisenfeile u. s. w. erhalten.

Unterscheidung dieses Gases von Sauerstoffgas.

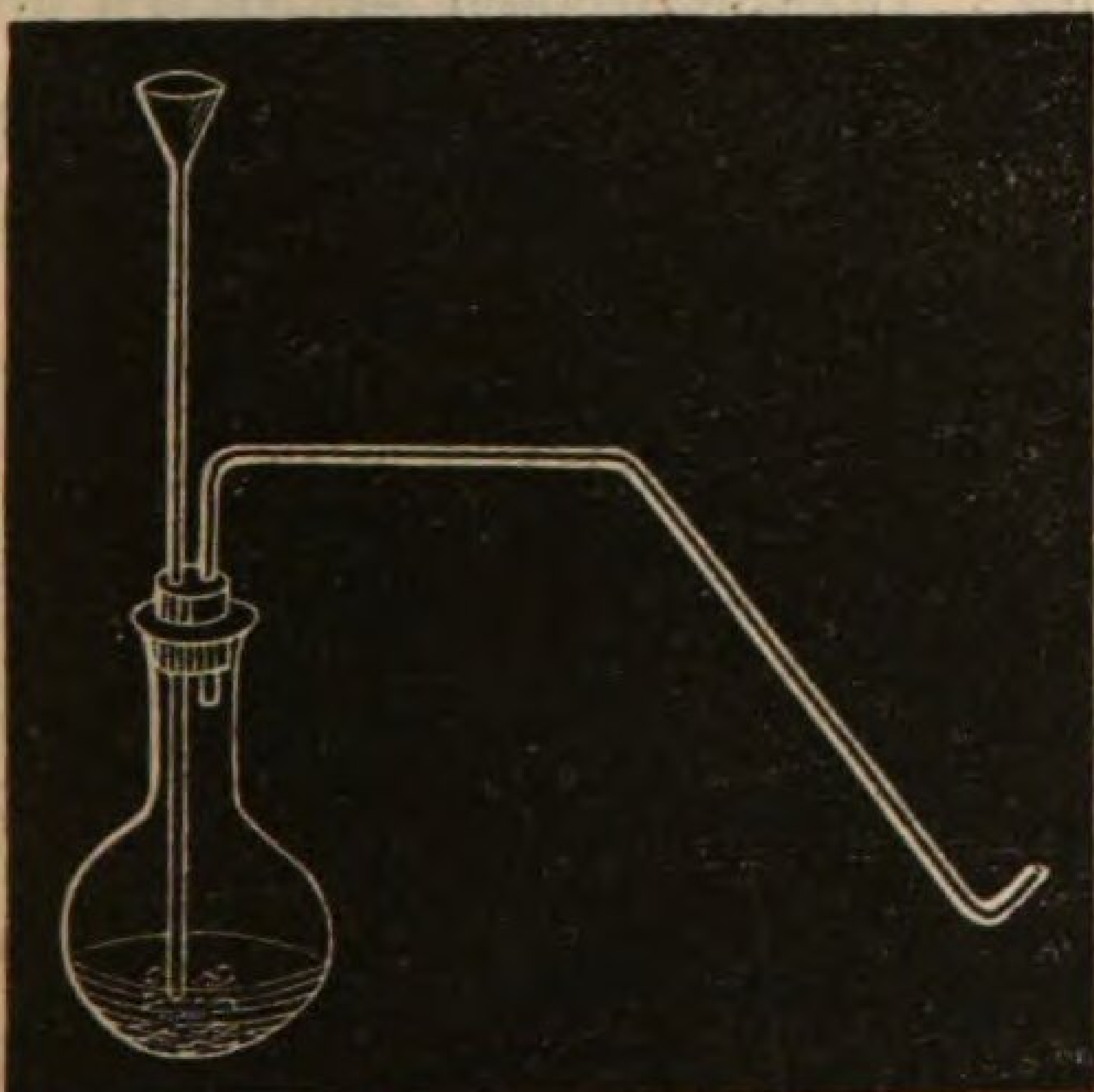
Das Stickstoffoxydul hat große Aehnlichkeit mit dem Sauerstoff, es läßt sich aber von demselben dadurch leicht unterscheiden, daß es mit Stickstoffoxyd zusammengebracht keine rothen Dämpfe von salpetriger Säure giebt.

Stickstoffoxyd. NO_2.

Das Stickstoffoxyd oder Stickstoffbioxyd ist ebenfalls Kunstproduct und erscheint als farbloses Gas von 1,039 spec.

Gewichte, welches das Athmen nicht unterhält. Es löst sich weniger leicht im Wasser als die vorhergehende Verbindung, verbindet sich selbst in der Kälte mit einem Aequivalent Sauerstoff und verwandelt sich in rothe Dämpfe, welche aus salpetriger Säure bestehen. An der Luft verhält es sich wie im Sauerstoff. Phosphor verbrennt in diesem Gase mit vieler Lebhaftigkeit. Das Stickstoffoxyd ist ohne Wirkung auf Lakmus. Von einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul wird das Gas vollständig absorbirt, die entstandene Flüssigkeit ist von dunkelbrauner Farbe. Salpetersäure absorbirt dieses Gas unter eigenthümlicher Farbenveränderung.

Fig. 57.



Darstellung des Stickstoffoxyds.

Man stellt dieses Gas dar, indem man in einer Entwickelungsflasche (Fig. 57) Stücke von Kupferblech mit gewöhnlicher Salpetersäure übergießt. Das Kupfer entzieht der Salpetersäure einen Theil des Sauerstoffs und bildet mit demselben Kupferoxyd, das sich mit der unzersetzten Salpetersäure zu salpetersaurem Kupferoxyd verbindet. Die eines Theils ihres Sauerstoffs beraubte Salpetersäure entweicht als Stickstoffoxyd gasförmig.

$$4\,NO_5 + 3\,Cu = NO_2 + 3\,CuO, NO_5.$$

Die Darstellung des Stickstoffoxydes ist übrigens schon bei Gelegenheit der Darstellung der englischen Schwefelsäure erwähnt worden.

Salpetrige Säure. NO_3.

Die freie salpetrige Säure ist noch wenig untersucht. Sie soll eine dunkelblaue Flüssigkeit darstellen, die schon unter — 10° siedet und sich dabei in ein gelbrothes Gas verwandelt. Sie kann nicht überdestillirt werden, denn beim Versuche sie zu

destilliren zerfällt sie in Untersalpetersäure und Stickstoffoxyd ($2 NO_3 = NO_4 + NO_2$). Mit Wasser zusammengebracht zerfällt sie in Stickstoffoxyd und Salpetersäure ($3 NO_3 = NO_2 + NO_5$).

Darstellung der salpetrigen Säure.

Wenn man zu vier Volumen Stickstoffoxyd (= 1 Aequivalent) ein Volumen Sauerstoff setzt, so erhält man ein dunkelrothgelbes Gas, das bei — 20° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit condensirt wird, die wahrscheinlich jedoch aus einem Gemenge von Untersalpetersäure mit salpetriger Säure besteht.

Salze der salpetrigen Säure.

In Verbindung mit Basen bildet die salpetrige Säure die salpetrigsauren Salze oder die Nitrite, welche man aus dem Kali- oder Natronsalze durch doppelte Zersetzung darstellen kann. Sie sind meistens gut krystallisirbar und das Silbersalz ausgenommen, in Wasser löslich. Ihre wässrigen Lösungen absorbiren an der Luft Sauerstoff und gehen in salpetersaure Salze über. Bei abgehaltener Luft gekocht, zerfallen sie in salpetersaures Salz und Stickstoffoxyd, wobei ein Theil der Base frei wird ($3 KO,NO_3 = KO,NO_5 + 2 KO + 2 NO_2$). Die trocknen Salze entwickeln beim Glühen Sauerstoff und Stickstoff; beim Uebergießen mit Säuren, selbst mit Essigsäure, entwickeln sich gelbrothe Dämpfe.

Untersalpetersäure. NO_4.

Die Untersalpetersäure oder salpetrige Salpetersäure ist ebenfalls ein Körper, welcher noch sehr der Untersuchung bedarf. Im vollkommen reinen Zustande bildet sie bei — 20° farblose Krystalle, welche bei — 9° zu einer Flüssigkeit von 1,451 schmelzen. Diese anfänglich farblose Flüssigkeit färbt sich bei zunehmender Temperatur gelb und verwandelt sich bei + 20° in dunkelpommeranzengelbe Dämpfe. Mit Wasser zusammengebracht zerfällt sie in Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickstoffoxyd ($5 NO_4 = 3 NO_5 + NO_3 + NO_2$) und färbt die entstandene Flüssigkeit grün. Mit Basen bildet sie salpetersaure und salpetrigsaure Salze, aber keine untersalpetersauren.

Darstellung.

Die Untersalpetersäure bildet sich stets, wenn Stickstoffoxyd-

gas und Sauerstoffgas in beliebigen Verhältnissen zusammentreten, bei überschüssigem Stickstoffoxyd entsteht nur salpetrige Säure, bei überschüssigem Sauerstoff nur Untersalpetersäure. Einfacher erhält man sie, wenn man entwässertes salpetersaures Bleioxyd in einer Porcellanretorte erhitzt; das entweichende Gemenge von Untersalpetersäure und Sauerstoff wird in einer bis auf — 20 ° abgekühlten Vorlage aufgefangen, in der sich die Säure verdichtet, während der Sauerstoff entweicht. In der Retorte bleibt Bleioxyd zurück.

$$(PbO, NO_5 = PbO, NO_4 + O).$$

Die Salpetersäure (NO_5).

Die Salpetersäure, im gewöhnlichen Leben Scheidewasser genannt, kommt nie frei, sondern stets mit Wasser oder mit Basen vor. Sie ist eine von denjenigen Säuren, die unter den gewöhnlichen Bedingungen ohne Wasser nicht bestehen können. In neuerer Zeit ist sie jedoch von Deville wasserfrei durch Zersetzen des salpetersauren Silberoxydes mit Chlor dargestellt worden. Man findet die Salpetersäure mit Basen verbunden im Mineral- und im Pflanzenreiche. Als salpetersaures Ammoniak kommt sie im Regenwasser nach Gewittern vor, in welchen sie aus ihren Elementen unter Mitwirkung von Wasser und des Blitzes entstanden ist. Die meiste Menge der in der Natur vorkommenden Salpetersäure ist ein secundäres Product, entstanden durch Oxydation des Ammoniaks. Wenn stickstoffhaltige thierische Substanzen in Fäulniß übergehen, so erzeugen sie außer andern Fäulnißproducten Ammoniak (NH_3); geht die Fäulniß aber vor sich bei Gegenwart von atmosphärischer Luft, hinreichendem Wasser und einer Base, wie Kalk, Kali, Natron, so oxydirt sich das Ammoniak auf Kosten des Sauerstoffs der Atmosphäre und bildet Wasser und Salpetersäure. Diese letztere verbindet sich mit der vorhandenen Base zu salpetersaurem Salze.

Salpetersäure
Vorkommen.
Salpetersäurebildung.

Der Proceß der Salpetersäurebildung läßt sich durch folgendes Schema ausdrücken:

Die thierische Substanz giebt bei der Fäulniß NH_3;
zugleich ist vorhanden Luft, Wasser und CaO;

$$NH_3 + 8\,O = 3\,HO + NO_5$$

NO_5 verbindet sich mit CaO, zu salpetersaurem Kalk, $Ca\overset{.....}{N}$.

Daher kommt es, daß überall wo Düngerstätten sich befinden, in allen Ställen, in der unter den Ställen gelegenen Erde, den Brunnenwässern großer Städte, salpetersaure Salze sich finden. (Hierher gehört auch der Salpeterfraß der Mauern).

Aber auch ohne Mitwirkung einer Base kann sich Salpetersäure durch theilweise Oxydation des Ammoniaks bilden. Leitet man Ammoniakgas im Ueberschusse über glühendes Mangansuperoxyd, so wird der Stickstoff und der Wasserstoff oxydirt, indem sich salpetersaures Ammoniak bildet.

Nur selten wird Salpetersäure gebildet, wenn wir eine andere Stickstoffverbindung, wie das z. B. aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehende Cyan, über glühendes Mangansuperoxyd leiten. Nur mit einem großen Ueberschusse von Sauerstoff über glühenden Platinschwamm geleitet, kann das Cyan nach Kuhlmann Salpetersäure bilden.

Eigenschaften der Salpetersäure.

Da die Salpetersäure ohne Wasser, unter den gewöhnlichen Bedingungen, nicht existiren kann, so ist jede Flüssigkeit, die wir Salpetersäure nennen, eine Verbindung derselben mit Wasser, ein Hydrat. Das erste Hydrat der Salpetersäure, $NO_5 + HO$ bildet eine farblose Flüssigkeit, von 1,55 specifischem Gewichte, welche bei ungefähr 86° zu sieden beginnt, aber nicht unzersetzt überdestillirt werden kann. Bei — 40° wird sie fest. An dem Sonnenlichte färbt sie sich gelb, indem Sauerstoff entweicht, während die dadurch gebildete salpetrige Säure mit der Salpetersäure vereinigt zurückbleibt. Durch ein glühendes Porcellanrohr gelei-

tet, zerfällt sie in Untersalpetersäure und Sauerstoff, bei stärkerer Hitze in Stickstoff und Sauerstoff. An der Luft verbreitet sie weiße Dämpfe, diese Dämpfe bestehen aus einer Verbindung der Salpetersäure mit dem Wasser der Atmosphäre. Beim Mischen mit Wasser findet Wärmeentwickelung statt. Sie wird fast durch alle Nichtmetalle zersetzt, Wasserstoff bildet mit derselben Wasser, während Stickstoffgas übrig bleibt; Schwefel, Phosphor und Kohle oxydiren sich zu Schwefel-, Phosphor- und Kohlensäure, während Stickstoffoxydgas entweicht; organische Substanzen, wie Zucker, Stärkemehl, Gummi werden durch Salpetersäure in eigenthümliche organische Säuren, in Oxalsäure und Schleimsäure verwandelt. Durch Metalle wird die Salpetersäure ebenfalls in den meisten Fällen zersetzt, es bildet sich Oxyd, das sich mit dem unzersetzten Theile der Salpetersäure zu salpetersaurem Salze vereinigt, während Stickstoffgas entweicht. Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Metalle ist meistens eine sehr lebhafte; eine Säure von 1,48 spec. Gew. greift z. B. Zinn und Eisen durchaus nicht an, während auf Zusatz von Wasser die Oxydation sogleich erfolgt. Die sogenannten edlen Metalle, ausgenommen das Quecksilber, werden von der Salpetersäure nicht angegriffen. Die Salpetersäure ist im verdünnten Zustande von rein saurem Geschmacke. Organische Stoffe werden von der concentrirten Säure dauernd gelbgefärbt.

Es giebt außer dem genannten

erſten Hydrate NO_5, HO;
noch das zweite Hydrat NO_5, $2\,HO$, spec. Gew. 1,484,
das dritte Hydrat NO_5, $4\,HO$, spec. Gew. 1,419,
das vierte Hydrat $2\,NO_5 + 9\,HO$, spec. Gew. 1,405.

Zur Darstellung der Salpetersäure nimmt man ein salpetersaures Salz, salpetersaures Kali und Natron, aus welchem man durch eine stärkere Säure, durch Destillation die Salpetersäure austreibt. Man bedient sich hierzu der Schwefelsäure. Es ist Darstellung der Salpetersäure.

bei der Darstellung folgendes zu beobachten. Uebergießt man in einer Retorte ein Aequivalent salpetersaures Kali (KO, NO_5) mit einem Aequivalent Schwefelsäurehydrat ($SO_3 + HO$), so sollte der Theorie nach, bei der Destillation Salpetersäurehydrat (NO_5, HO) übergehen und neutrales schwefelsaures Kali zurückbleiben; dies ist aber nicht der Fall, denn indem sich hierbei saures schwefelsaures Kali bildet und die Hälfte des salpetersauren Kalis unzersetzt bleibt, während nur die Hälfte der Salpetersäure überdestillirt, bedarf es zur Austreibung der übrigen Hälfte Salpetersäure einer solchen Temperatur, daß die Säure zum größten Theile zersetzt wird. Man muß deßhalb zur Zersetzung von einem Aequivalent Salpeter, zwei Aequivalente Schwefelsäure anwenden. Während alle Salpetersäure ausgetrieben wird, bleibt in der Retorte saures schwefelsaures Kali zurück.

$$KO, NO_5 + 2\,SO_3, HO = KO, 2\,SO_3, HO + NO_5, HO.$$

Zur Darstellung der Salpetersäure mengt man in einer Retorte 30 Th. Salpeter mit 29 Th. Schwefelsäure, so daß die Retorte ungefähr bis zur Hälfte angefüllt ist und destillirt vorsichtig in einer Vorlage, die durch kaltes Wasser gut abgekühlt ist.

Rauchende rothe Salpetersäure.

Wenn man, wie soeben erwähnt wurde, gleiche Aequivalente Salpeter und Schwefelsäure mit einander destillirt, so wird die Hälfte der Salpetersäure zersetzt in Sauerstoff und Untersalpetersäure. Der Sauerstoff entweicht, während die Untersalpetersäure sich mit der Salpetersäure mengt und die rothe rauchende Salpetersäure bildet. In der Retorte bleibt neutrales schwefelsaures Kali zurück.

Der Vorgang wird durch folgendes Schema erläutert werden:

wir haben $2\,KO, NO_5 + 2\,SO_3, HO$ vor der Destillation;

nach gelindem Erhitzen ist $2\,KO, NO_5 + 2\,SO_3, HO = (KO, NO_5 + KO, HO, 2\,SO_3) + NO_5, HO$,

nach beendigter Destillation ist $KO, NO_5 + KO, HO, 2\,SO_3 = (2KO, SO_3) + NO_4 + O + HO$,

als Destillat der ganzen Operation erhielten wir $(NO_5, HO + NO_4)$ $+ HO + O$.

Diese Säure ist gelb oder gelbroth gefärbt, stößt an der Luft rothbraune Dämpfe aus, hat ein specif. Gewicht von 1,552 und gefriert bei — 49 ⁰ zu einer rothbraunen Masse. Am Lichte entfärbt sie sich unter Entwickelung von Stickstoffoxyd.

Die Salpetersäure dient zur Bereitung verschiedener Metalllösungen und zur Trennung oder Scheidung des Goldes vom Silber, daher ihr Name Scheidewasser; mit Salzsäure vermischt zur Darstellung des Königswassers, zum Färben, Aetzen und Oxydiren vieler Substanzen, sowie zur Fabrikation der Schießbaumwolle. Anwendung der Salpetersäure.

Die Salpetersäure verbindet sich mit den Basen zu den salpetersauren Salzen oder Nitraten. Sie sind meistens, ihrer Anwendung wegen, von vielem Interesse. Die neutralen Salze der Salpetersäuren sind alle in Wasser löslich; die basischen sind meistens unlöslich (das basisch salpetersaure Wismuthoxyd). Sie werden sämmtlich in der Wärme zerlegt, so daß sich entweder ein salpetrigsaures Salz und Sauerstoff, oder Metalloxyd, Stickstoffoxyd und Sauerstoff, oder Metalloxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff (wie bei dem salpetersauren Bleioxyde) oder Metall, Stickstoffoxyd und Sauerstoff bildet. Ihre hauptsächlichste Eigenschaft besteht darin, auf glühende Kohlen gebracht, mit Heftigkeit zu verpuffen. Viele Metalle werden durch Schmelzen mit salpetersaurem Salze oxydirt. In den neutralen salpetersauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 : 5. Salpetersaure Salze.

Reine Salpetersäure läßt sich leicht an der Eigenschaft organische Körper gelb zu färben erkennen; in Lösungen oder in Salzen kann man sie nachweisen, daß man zu der Lösung einige Tropfen Schwefelsäure und so viel Indiglösung setzt, daß die Flüssigkeit hellblau gefärbt erscheint und dann erhitzt. Ist Salpetersäure vorhanden, so verschwindet die blaue Färbung und macht Erkennung der Salpetersäure.

einer gelben Platz. In trocknen Substanzen weist man die Salpetersäure nach, indem man ein wenig der Substanz in einem trocknen Probirglase mit einem Stück Kupfer z. B. einer durchgeschnittnen Kupfermünze zusammenbringt, darauf einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure gießt und erhitzt; ist Salpetersäure vorhanden, so entwickeln sich Dämpfe von Stickstoffoxyd, die Sauerstoff absorbiren und das Probirglas mit rothen Dämpfen von salpetriger Säure anfüllen. Die salpetersauren Salze lassen sich ferner an der schon erwähnten Eigenschaft, auf glühenden Kohlen zu verpuffen, erkennen.

Fernere Verbindungen des Stickstoffs.

Fernere Verbindungen des Stickstoffs

Der Stickstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff in vier Verhältnissen. Diese vier Verbindungen sind:

mit Wasserstoff

das Imid NH,
das Amid NH_2,
das Ammoniak NH_3
und das Ammonium NH_4.

Die beiden ersten sind isolirt noch nicht dargestellt worden, sie werden in einigen unorganischen und in vielen organischen Verbindungen angenommen. Das **Ammoniak** und das **Ammonium** zeigen in ihrem Verhalten eine solche Aehnlichkeit mit dem Metallen der Alkalien, daß sich beide denselben anschließen und nach den Alkalien abgehandelt werden sollen.

mit Kohlenstoff.

Der Stickstoff verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu einem Körper, dem **Cyan**, C_2N, der in allen Eigenschaften mit dem Sauerstoff und Chlor zu vergleichen ist, und sich wie ein Element verhält. Einen solchen Körper nennt man ein Radical. Da das Cyan in der unorganischen Natur nirgends angetroffen wird und die Erklärung seiner Zersetzungsprocesse eine größere Kenntniß der Chemie voraussetzt, als nach dem Wenigen, was bisher erörtert

wurde, erwartet werden darf, so wird das Cyan und seine Verbindungen später in dem organischen Theile betrachtet werden.

Chlor (Cl).

(Aequivalent = 35,34; spec. Gewicht = 2,45).

Das Chlor kommt nie rein, sondern, als Natrium gebunden, als Chlornatrium in der Natur vor. Außerdem findet es sich an andere Metalle und an Wasserstoff gebunden, obgleich in kleiner Menge. Chlor. Vorkommen.

Das Chlor wurde früher lange Zeit für einen zusammengesetzten Körper gehalten und oxydirte Salzsäure genannt. Es ist ein coercibles, grüngelbes Gas, von erstickendem Geruch und reizendem Geruch. Bei vier bis fünf Atmosphären Druck geht es in eine grüngelbliche Flüssigkeit über von 1,33 spec. Gewichte. Das Chlorgas wird vom Wasser absorbirt und zwar 2,5 Volumen Gas von einem Volumen Wasser (Chlorwasser). Das Chlorwasser ist von herbem Geschmack und zeigt alle Eigenschaften des gasförmigen Chlors. Im Sonnenlichte zersetzt es sich; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure, während Sauerstoff entweicht. Beim Abkühlen des Chlorwassers bis ungefähr zu 0° scheidet sich daraus ein krystallinisches Chlorhydrat ab (Cl + 10 HO), das an der Luft bei geringer Temperaturerhöhung in Chlorgas und Chlorwasser zerfällt. Das Chlorgas hat die Eigenschaft, organische Pigmente zu bleichen und Ansteckungsstoffe zu zerstören. Auf diesen beiden Eigenschaften beruht seine ungemeine Anwendung. Die Zerstörung der Farben und Miasmen oder Contagien geht entweder vor sich, daß das in diesen Körpern enthaltene Wasser zerstört und Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde, Eigenschaften.

$$H_2O_2 + Cl = ClH + HO_2$$

oder daß das Chlor der organischen Verbindung den Wasserstoff entzieht und in der organischen Verbindung vertritt.

Der organische Körper sei zusammengesetzt:

$$C\,H\,O;$$

so würde sich nach dem Behandeln mit 2 Aequivalenten Chlor ein Aequivalent Chlorwasserstoffsäure gebildet haben und der Körper:

$$C\,Cl\,O$$

entstanden sein, denn

$$CHO + 2\,Cl = CClO + ClH.$$

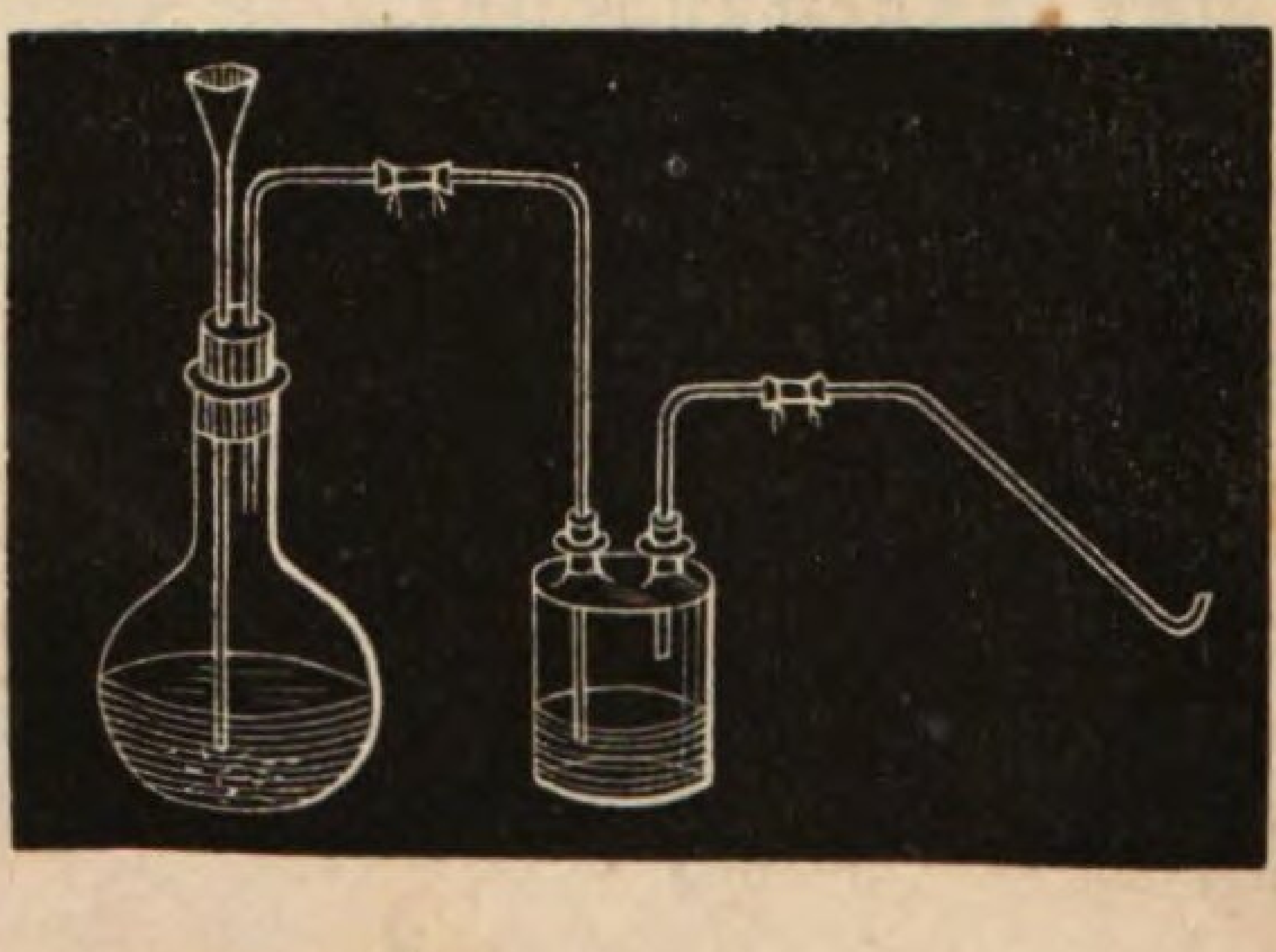
Das Chlor ist ein Verbrennungsunterhalter; es verbindet sich mit mehreren Metallen, wie z. B. mit Kupfer und Antimon unter Licht- und Wärmeentwickelung. Chlorgas verbindet sich mit Wasserstoffgas im directen Sonnenlichte oder vermittelst des electrischen Funkens unter heftiger Detonation zu Chlorwasserstoffsäure. Mit dem Kohlenwasserstoffgase im maximo oder dem ölbildenden Gase (siehe Seite 74) bildet das Chlorgas eine ölartige Flüssigkeit. Die Verbindungen der Metalle mit dem Chlor nennt man **Chlorüre** und **Chloride**, und bezeichnet mit dem Namen Chlorüre diejenigen Verbindungen, welche am wenigsten Chlor enthalten und den Oxydulen entsprechen; mit dem Namen **Chloride** aber die chlorreichsten, den Oxyden entsprechenden, Verbindungen.

Chlorüre und Chloride.

Darstellung des Chlorgases.

Man stellt das Chlorgas entweder aus der **Chlorwasserstoff-** oder **Salzsäure** oder aus dem **Chlornatrium** oder Kochsalz dar.

Fig. 58.



Zu diesem Zwecke übergießt man in einem Entwickelungsapparate (Fig. 58) einen Theil Braunstein (Mangansuperoxyd) mit 6 Th. Salzsäure und erhitzt das Gefäß im Sandbade. Das sich entwickelnde Chlorgas wäscht

man in der Waschflasche mit Wasser und fängt es dann entweder unter heißem Wasser oder unter Wasser auf, das mit Kochsalz gesättigt worden ist. Kaltes Wasser und Quecksilber können zum Auffangen des Gases nicht angewendet werden, da ersteres das Chlorgas in großer Menge absorbirt und das zweite vom Chlorgas angegriffen wird.

Der Vorgang bei dieser Chlorentwickelung aus Salzsäure und Mangansuperoxyd ist folgender.

Indem das Mangansuperoxyd $Mn\,O_2$ mit zwei Aequivalenten Salzsäure $2\,Cl\,H$ erhitzt wird, verbindet sich der ganze Sauerstoff des Superoxydes mit dem ganzen Wasserstoff der Salzsäure zu 2 Aequivalenten Wasser; die Hälfte des Chlors dagegen mit dem Mangan zu Manganchlorür, das in dem Entwickelungsapparate zurückbleibt, während die Hälfte des Chlors gasförmig entweicht.

$$Mn\,O_2 + 2\,Cl\,H = 2\,HO + Cl\,Mn + Cl.$$

Nimmt man auf 2 Th. Mangansuperoxyd 6 Th. Salzsäure und 2 Th. Schwefelsäure, so erhält man die ganze Menge des in der Salzsäure enthaltenen Chlors und es bleibt schwefelsaures Manganoxydul zurück.

$$Mn\,O_2 + Cl\,H + SO_3, HO = Mn\,O, SO_3 + Cl + 2\,HO.$$

Aus Kochsalz gewinnt man Chlorgas, indem man in demselben Apparate 2 Th. Kochsalz, 2 Th. Mangansuperoxyd, $7^1/_2$ Th. Schwefelsäure, die mit 4 Th. Wasser verdünnt worden ist, mit einander erhitzt.

Der Proceß wird folgendermaßen erklärt.

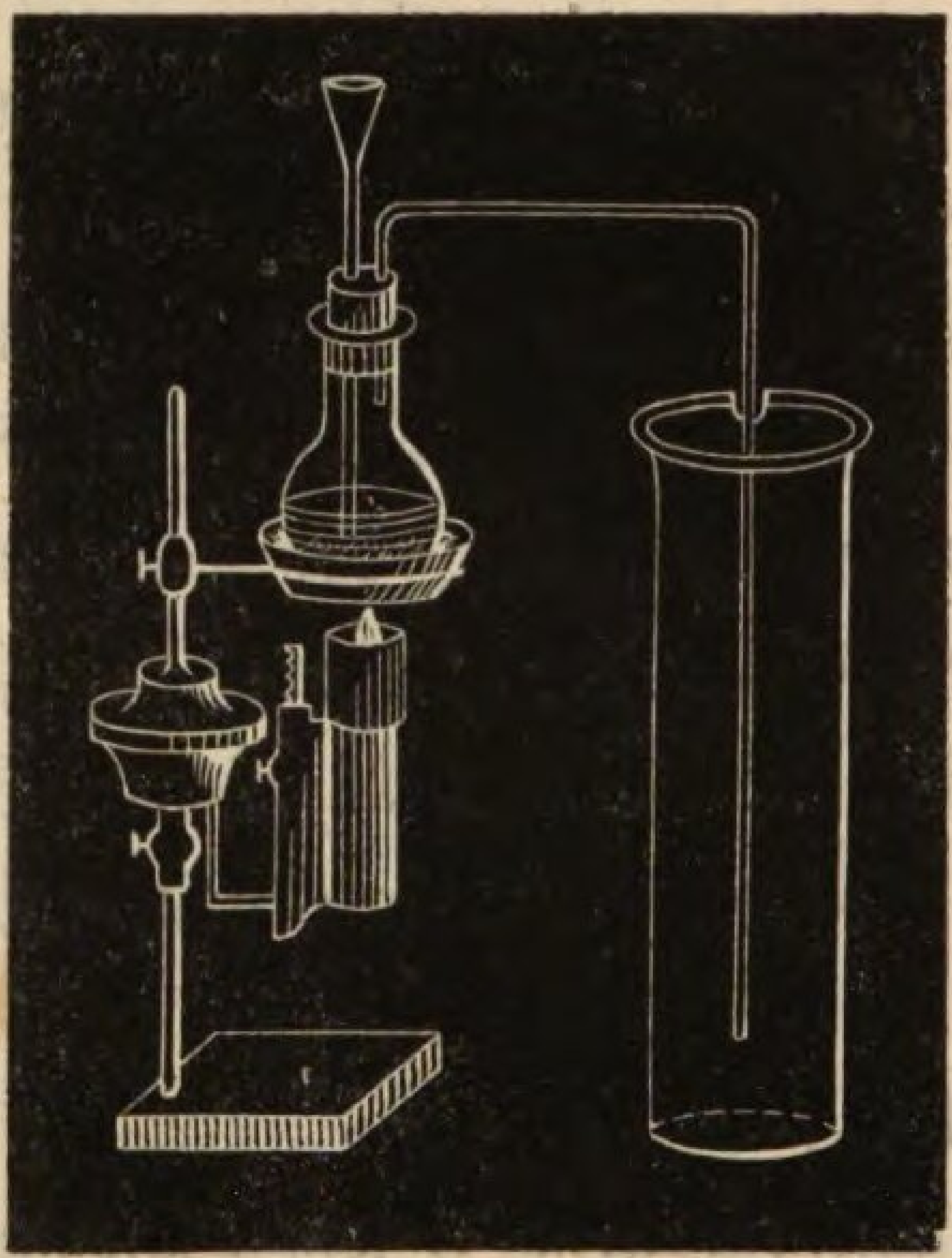
Wenn wir Kochsalz (salzsaures Natron) mit Schwefelsäure übergießen, so treibt die Schwefelsäure die Salzsäure aus und es bleibt schwefelsaures Natron zurück. Die freigewordene Salzsäure befindet sich aber zusammen mit Mangansuperoxyd und einem Aequivalent freier Schwefelsäure; es wird sich also hier der vorstehende Vorgang wiederholen: es wird sich schwefelsaures Man-

ganoxydul und Wasser bilden und die Gesammtmenge des Chlors gasförmig entweichen; denn

$$NaCl + MnO_2 + 2\,SO_3 = NaO, SO_3 + MnO, SO_3 + Cl.$$

Anstatt des Mangansuperoxyds kann man auch jedes andere Superoxyd, wie z. B. Bleisuperoxyd, anwenden.

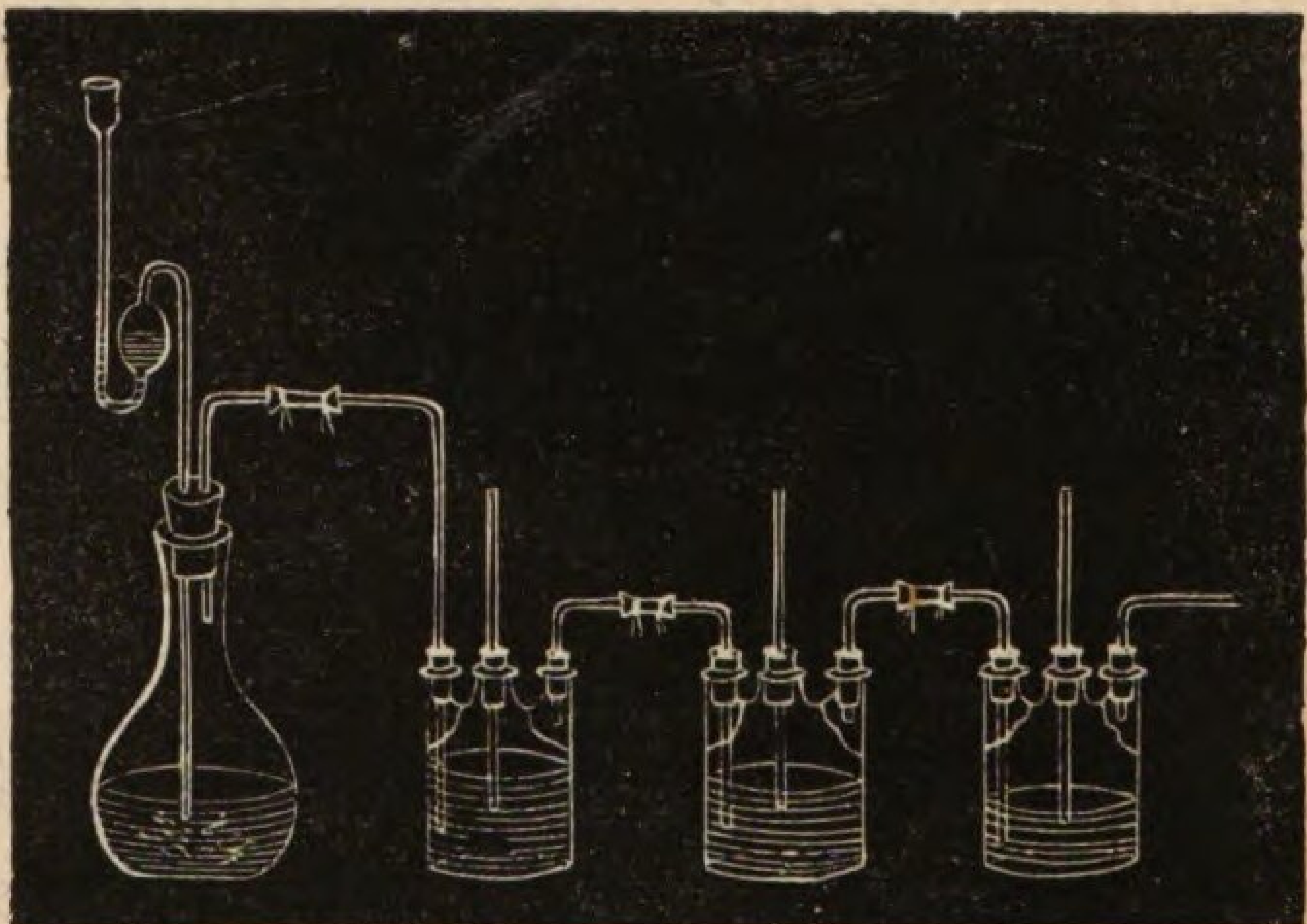
Fig. 59.



Da das Chlorgas weit schwerer als die atmosphärische Luft ist, so kann man das Chlorgas auch auf die Weise auffangen, daß man den langen Schenkel des Entwickelungsrohres bis auf den Boden des mit Luft angefüllten Cylinderglases leitet (Fig. 59). In dem Verhältnisse, als das Chlorgas einströmt, wird die Luft ausgetrieben. An der Farbe erkennt man, wann der Cylinder mit Chlorgas angefüllt ist.

Darstellung des Chlorwassers.

Fig. 60.



Das Chlorwasser stellt man im Kleinen dar, indem man Chlorgas in Wasser leitet oder beide zusammenschüttelt. Im Großen bedient man sich hierzu des Woulff'schen Apparates (Fig. 60). Die erste Flasche dient zum Waschen des Gases.

Um den schädlichen Einwirkungen bei Bereitung des Chlors

und des Chlorwassers auf die Athmungsorgane zu begegnen, ist es rathsam, während der Operation zu rauchen oder von Zeit zu Zeit Ammoniak einzuathmen.

Verbindungen des Chlors.

Das Chlor kann sich in acht verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoff verbinden, diese Verbindungen sind: Verbindungen des Chlors und Sauerstoffs.

die unterchlorige Säure	$Cl\ O$	
die mittelchlorige Säure	$Cl\ O_2$	
die chlorige Säure	$Cl\ O_3$	
die Unterchlorsäure	$Cl\ O_4$	
die Chlorochlorsäure	$Cl_3\ O_{13}$	
die Chlorsäure	$Cl\ O_5$	
die Chlorüberchlorsäure	$Cl_3\ O_{17}$	
die Ueberchlorsäure	$Cl\ O_7$.	

Die wichtigsten Verbindungen sind die unterchlorige Säure, die Chlorsäure und die Ueberchlorsäure.

Die unterchlorige Säure ist ein röthlich gelbes Gas von chlorähnlichem Geruche. Bei —20° geht dieses Gas in eine rothe Flüssigkeit über. Bei wenig erhöhter Temperatur und durch den electrischen Funken wird es unter der heftigsten Explosion in ein Gemenge von 2 Volumen Chlorgas und 1 Volumen Sauerstoffgas zerlegt. Das Gas wirkt bleichend. Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel für Schwefel, Phosphor, Metalloxyde und organische Substanzen. Unterchlorige Säure. $Cl\ O$.

Die unterchlorige Säure stellt man in reinem Zustande dar, indem man über erhitztes Quecksilberoxyd einen Strom Chlorgas leitet. Es bildet sich hierbei Quecksilberchlorid (Sublimat), während der Sauerstoff des Quecksilberoxydes sich mit dem Chlor zu unterchloriger Säure verbindet. Darstellung.

$$Hg\ O + 2\ Cl = Hg\ Cl + Cl\ O.$$

Salze der unterchlorigen Säure.

Die unterchlorige Säure bildet mit Basen die unterchlorigsauren Salze oder Hypochlorite, die man auch ihrer bleichenden Eigenschaft wegen Bleichsalze nennt. Die französischen Chemiker nennen diese Salze Oxychlorüre oder Chlorüre der Metalloxyde. Die unterchlorigsauren Salze werden im Allgemeinen dargestellt, indem man durch die verdünnte Lösung eines Alkalis oder durch angefeuchtetes Hydrat einer alkalischen Erde Chlorgas leitet. Ihre Haupteigenschaften bestehen darin, daß sie beim Behandeln mit einer Säure unterchlorige Säure mit etwas Chlor gemischt entwickeln, Pflanzenfarbstoffe bleichen und sehr kräftige Oxydationsmittel sind.

Chlorige Säure. $Cl\,O_3$.

Die chlorige Säure ist ein grüngelbes, coercibles Gas, von nicht unangenehmem Geruche. Bis + 60° erhitzt, detonirt sie mit Heftigkeit und zersetzt sich in Chlor und Sauerstoff. In Wasser ist sie in reichlicher Menge löslich und bildet eine Flüssigkeit von zusammenziehend ätzendem Geschmacke. Die chlorige Säure oxydirt die meisten Metalle. Sie ist weit beständiger als die vorhergehende (unterchlorige) Säure, röthet Lakmuspapier und wird durch Reduction aus der Chlorsäure dargestellt, indem man arsenige Säure ($As\,O_3$) auf Chlorsäure ($Cl\,O_5$) einwirken läßt; es bildet sich chlorige Säure, während sich die arsenige Säure zu Arseniksäure oxydirt ($Cl\,O_5 + As\,O_3 = Cl\,O_3 + As\,O_5$).

Chlorsäure ($Cl\,O_5$).

Chlorsäure.

Die Chlorsäure kommt in der Natur nicht vor. Man kennt sie nur in ihrer Verbindung mit Wasser. Im concentrirten Zustande erscheint sie als eine gelbliche, sauerschmeckende, stechend riechende Flüssigkeit. Sie röthet Lakmuspapier. Sie kann nicht überdestillirt werden, beim Erhitzen zersetzt sie sich in Wasser, Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure ($2\,Cl\,O_5 = Cl\,O_7 + 3\,O + Cl$), welche letztere bei fortgesetztem Erhitzen in Sauerstoff und

Chlor zerfällt. Ein Stückchen Papier in die concentrirte Säure getaucht, entzündet sich an der Luft und verbrennt verpuffend wie ein mit Salpeter getränktes Papier. Absoluter Alkohol entzündet sich beim Zusammenbringen mit concentrirter Chlorsäure und es bildet sich Essigäther.

Man stellt die Chlorsäure aus dem chlorsauren Baryt durch Zersetzen desselben mittelst Schwefelsäure dar. Den chlorsauren Baryt erhält man wie die chlorsauren Salze der Alkalien, indem man Chlorgas durch eine concentrirte Lösung der Base leitet, so lange als dieses Gas noch absorbirt wird. Wendete man Barytwasser an, so bildete sich chlorsaurer Baryt und Chlorbaryum, denn Darstellung der Chlorsäure.

$$6\,BaO + 6\,Cl = BaO, ClO_5 + ClBa;$$

zu der vom Chlorbaryum getrennten chlorsauren Barytlösung setzt man tropfenweise Schwefelsäure; die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung wird bei sehr gelinder Wärme oder besser noch unter dem Recipienten einer Luftpumpe bis zur Consistenz eines Oeles abgedampft. — Sie läßt sich auch durch Zersetzen des chlorsauren Kalis mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten, wobei sich unlösliches Kieselfluorkalium, Wasser und Chlorsäurehydrat bilden.

Die Chlorsäure bildet mit Basen die chlorsauren Salze oder Chlorate, welche mit den salpetersauren Salzen viele Aehnlichkeit haben; sie verpuffen ebenfalls auf glühenden Kohlen und befördern die Verbrennung in Folge der großen Menge Sauerstoff, die bei ihrer Zersetzung frei wird. In der Wärme zersetzen sie sich in Sauerstoff, Chlor und Oxyd oder in Sauerstoff und Chlormetall. Auf diese Zersetzung gründet sich die Bereitung des reinen Sauerstoffgases aus chlorsaurem Kali (siehe Sauerstoff). Die chlorsauren Salze sind im Wasser löslich. Durch die Metalloïde werden sie beim Zusammenreiben oft unter der heftigsten Detonation zersetzt; die Einwirkung geht am schnell- Chlorsaure Salze.

sten beim Zusammenreiben von chlorsaurem Kali mit Schwefel oder Kohle vor sich. Bei Anstellung dieses Versuches ist die größte Vorsicht und eine sehr geringe Quantität beider Substanzen (ein halber Gran) anzuwenden. Die chlorsauren Salze werden durch starke Säuren ebenfalls zersetzt und als Zersetzungsproducte treten auf, unterchlorige und chlorige Säure; bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure ist die Zersetzung von Detonation unter Feuererscheinung begleitet.

Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung der Tauchzündhölzer, welche an dem einen Ende mit Schwefel und einer Mischung, die im Wesentlichen aus chlorsaurem Kali besteht, versehen sind; diese Hölzchen taucht man bekanntlich in Asbest, der mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet ist. Mit nicht zu sehr concentrirter Schwefelsäure behandelt, entwickeln die chlorsauren Salze ein gelbes Gas, aus chlorsaurer chloriger Säure bestehend ($3\,KO, Cl\,O_5 + 2\,SO_3 = KO, Cl\,O_7 + 2\,KO, SO_3 + Cl_2\,O_8$ oder $Cl\,O_5, Cl\,O_3$). Die Lösungen der chlorsauren Salze fällen salpetersaures Silberoxyd nicht.

Ueberchlorsäure. $Cl\,O_7$.

Die Ueberchlorsäure oder Perchlorsäure kann ohne Wasser bestehen, sie erscheint in diesem Zustande in kleinen Krystallen, die aber nur wenig untersucht worden sind. Mit der geringsten Menge Wasser verbunden erscheint sie als weiße krystallinische Masse, welche bei + 45° schmilzt und an der Luft zerfließt. Gewöhnlich bildet sie als Hydrat eine farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, welche ein specifisches Gewicht von 1,65 besitzt, bei 200° siedet und dabei zum Theil zersetzt wird, bei 138° aber ohne Zersetzung verdampft werden kann. Sie unterscheidet sich von der Chlorsäure dadurch, daß ein damit getränkter Papierstreifen sich an der Luft nicht entzündet, aber mit einer glühenden Kohle berührt, mit Funkensprühen verbrennt. Die Ueberchlorsäure ist unter allen Oxydationsstufen des Chlors die beständigste.

Darstellung.

Man stellt sie aus der Chlorsäure durch gelindes Erhitzen,

so wie durch Behandeln von chlorsaurem Kali mit Schwefelsäure oder durch Zersetzen einer Lösung von überchlorsaurem Kali mit Kieselfluorwasserstoffsäure dar.

Die Verwandtschaft der Ueberchlorsäure zu den Basen ist so stark, daß überchlorsaures Kali selbst durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt wird. Die überchlorsauren Salze werden eben so wie die chlorsauren Salze in der Hitze zersetzt. Das Kalisalz ist fast im Wasser unlöslich. Von den chlorsauren Salzen sind die überchlorsauren Salze dadurch sehr leicht zu unterscheiden, daß sie beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure farblos bleiben, während die chlorsauren Salze eine gelbe Färbung annehmen und chlorige Chlorsäure entwickeln.

Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff.

Das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff nur in einem Verhältnisse und zwar zu gleichen Aequivalenten zu Chlorwasserstoffgas oder salzsaurem Gas. Diese Verbindung kommt in der Natur sehr selten und nur in der Nähe von Vulkanen, außerdem im Organismus in dem Magensafte vor. Chlorwasserstoff. Cl H. Vorkommen.

Der Chlorwasserstoff ist ein farbloses, coercibles Gas, von erstickendem Geruche, der das Lakmuspapier stark röthet und brennende Körper verlöscht. Das spec. Gewicht desselben beträgt 1,250. Bei 40 Atmosphären Druck wird es zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt, welche sich der flüssigen Kohlensäure ähnlich verhält. Dieses Gas löst sich sehr leicht in Wasser (Wasser absorbirt nämlich das 460fache seines Volumens) und die dadurch entstehende Flüssigkeit ist die bekannte Salzsäure. Mit atmosphärischer Luft zusammengebracht, absorbirt dieses Gas Feuchtigkeit und bildet dicke weiße Nebel. Das Chlorwasserstoffgas wird von vielen Metallen zersetzt; es entweicht Wasserstoff, während sich Chlormetall bildet.

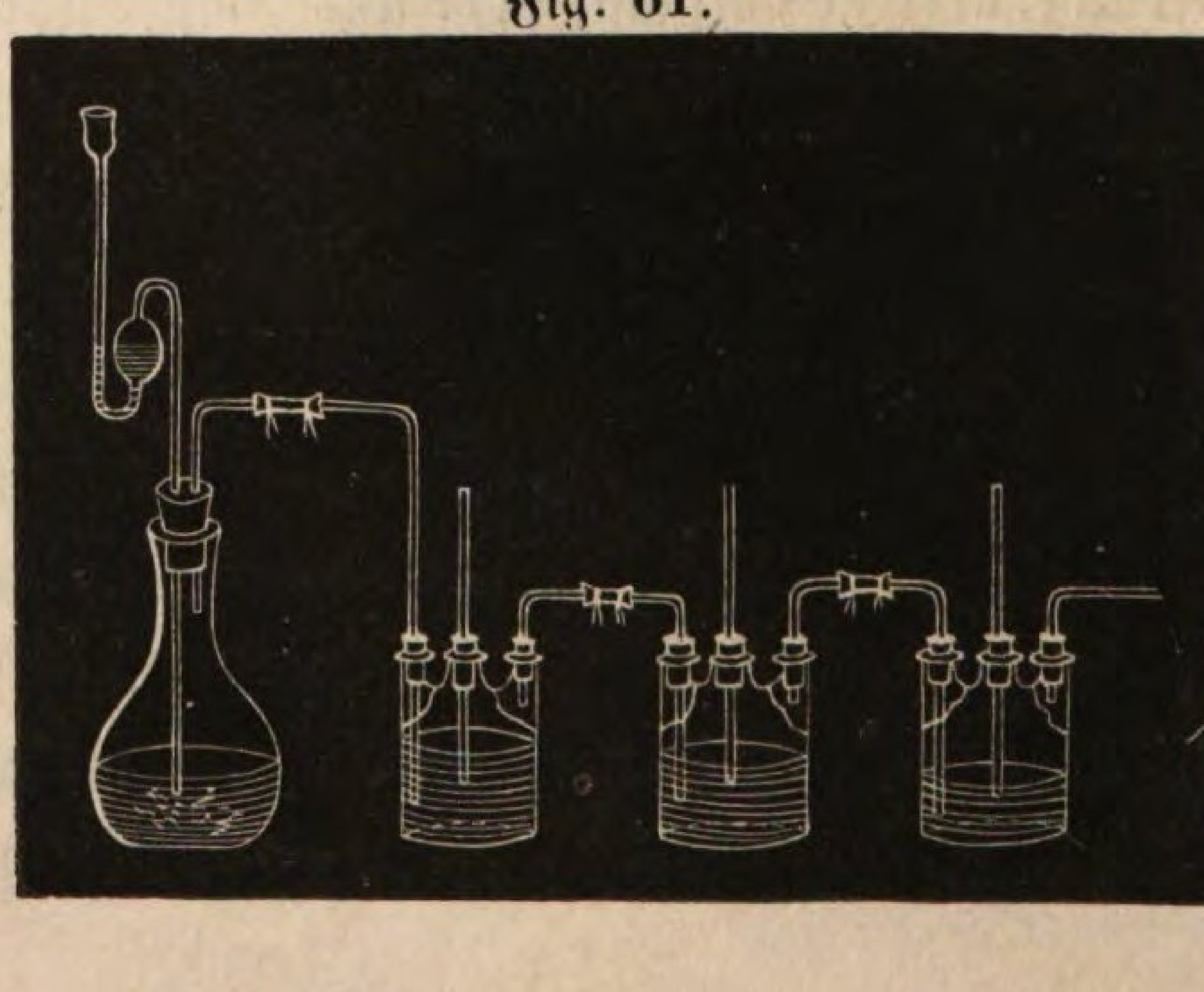
Salzsäure. $Cl\,H$. Die gesättigte Auflösung von Chlorwasserstoffgas in Wasser oder die Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure hat ein specifisches Gewicht von 1,21. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt, giebt die gewöhnliche Salzsäure, welche eine farblose, ätzende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,194 spec. Gewichte bildet. Diese Säure siedet bei + 110°. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus Chlorwasserstoffgas. Mit Salpetersäure gemischt bildet sie das Königswasser.

Darstellung. Die Salzsäure ist einer der wichtigsten Gegenstände der Chemie. Man erhält sie als Gas durch Zersetzen eines Chlormetalles mit Schwefelsäure und Wasser. Sie wird aber wohl jetzt nicht mehr direct dargestellt, sondern als Nebenproduct bei Gelegenheit der Sodafabrikation, aus Kochsalz und Schwefelsäurehydrat gewonnen. Sie entwickelt sich bei diesem Processe in solcher Menge, daß häufig ein Theil derselben unbenutzt fortgelassen wird.

Man stellt diese Verbindung als Gas im Kleinen dar, indem man in einem Entwickelungskolben Kochsalz mit Schwefelsäure und Wasser übergießt, und das Gas, da es vom Wasser in großer Menge absorbirt wird, in der pneumatischen Wanne unter Quecksilber auffängt.

Die wasserhaltige Säure oder die gewöhnliche Salzsäure

Fig. 61.



erhält man, indem man das Gasentwickelungsrohr in ein Gefäß mit Wasser leitet oder mit dem Entwickelungsapparate den Woulff'schen Apparat (Fig. 61) verbindet.

Die Theorie der Salzsäurefabrikation ist folgende. Wenn man Kochsalz (Chlornatrium) mit Schwefelsäure und Wasser erhitzt, so wird das Wasser zersetzt; der Sauerstoff derselben verbindet sich mit dem Natrium zu Natriumoxyd oder Natron, das mit Schwefelsäure verbunden als schwefelsaures Natron oder Glaubersalz zurückbleibt, während der Wasserstoff sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffgas vereinigt und entweicht.

$$Cl\,Na + SO_3 + HO = Na\,O, SO_3 + Cl\,H.$$

Betrachtungen über Salzsäure und über Wasserstoffsäure.

Nächst dem Schwefelwasserstoff ist die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff der erste wichtige Körper einer Klasse von Verbindungen, die sich als Säure verhalten und mit Basen salzähnliche Verbindungen eingehen. Solche Körper, von denen wir in der Folge noch mehrere kennen zu lernen Gelegenheit haben werden, nennt man zum Unterschiede von den Sauerstoffsäuren, *Wasserstoffsäuren*. Mit Basen, d. h. mit Metalloxyden zusammengebracht, bilden sie Salze, die sich aber von den Sauerstoffsalzen dadurch unterscheiden, daß sie nur aus dem Metall der Base und dem *Salzzeuger*, *Salzbilder* oder *Halogen* (Chlor, Brom, Jod, Fluor) zusammengesetzt sind, während sich bei ihrer Bildung Wasser erzeugt und ausscheidet. Während man die Sauerstoffsalze *Amphidsalze* nennt, hat man die Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Basen *Haloidsalze* genannt. Die meisten Chemiker rechnen jedoch die Haloidsalze nicht zu den Salzen und betrachten sie als binäre Verbindungen, bestehend aus einem electropositiven und einem electronegativen Elemente. Um bei der Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure beispielsweise stehen zu bleiben, erwähnen wir, daß es für die Theorie der chemischen Processe ziemlich gleichgültig ist, ob wir annehmen, daß sich beim Zusammenbringen von wässriger Salzsäure mit einem Metall-

oxyde salzsaures Metalloxyd oder Chlormetall und Wasser bilde, denn

$$Cl\,H + RO = RO, Cl\,H \text{ oder } R\,Cl + HO.$$

Die Theorie der Chlormetalle ist aber bei weitem die verbreitetste Ansicht und wir werden in diesem Werkchen nicht von salzsauren Salzen, sondern von Chlormetallen, Chlorüren und Chloriden, nicht von jod- uud bromwasserstoffsauren Salzen, sondern von Jodüren, Jodiden, Bromüren und Bromiden sprechen.

Chlormetalle. (salzsaure Salze.)

Ebenso wie man durch Zusammenbringen von Salzsäure mit Metalloxyden Chlormetalle erzeugen kann, ebenso bilden sich dieselben auch durch Behandeln gewisser Metalle, wie des Zinks und Eisens mit Salzsäure ($Zn + Cl\,H = Zn\,Cl + H$) und durch Zusammenbringen gewisser Metalle mit Chlor, wobei die Verbindung häufig unter Feuererscheinung stattfindet. Die Chlormetalle sind meistens fest, nur wenige sind flüssig. Sie lösen sich alle im Wasser, ausgenommen das Chlorsilber, das Quecksilberchlorür ($Hg_2\,Cl$) und das Chlorblei, welches letztere sich indeß nur schwierig löst.

Erkennung des Chlors in der Salzsäure und den löslichen Chlormetallen.

Das Chlor läßt sich leicht dadurch nachweisen, daß man zu der mit etwas Salpetersäure sauer gemachten Lösung salpetersaures Silberoxyd setzt. Ist Chlor vorhanden, so entsteht ein weißer käsiger Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt, in Salpetersäure unlöslich, leicht löslich aber in Ammoniak (Salmiakgeist) ist.

Königswasser.

Königswasser.

Die unter dem Namen Königswasser bekannte Flüssigkeit besteht aus einem Gemenge von zwei Theilen Salzsäurr mit einem Theile Salpetersäure. Sie dient zum Auflösen des Goldes und Platins, die, wie bekannt ist, weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure aufgelöst werden. Das auflösende Princip in dem Kö-

nigswasser ist das freie Chlor oder eine chlorhaltige Salpetersäure; durch das Auflösen wird das Metall in Chlormetall verwandelt. Der Proceß läßt sich so erklären, daß beim Zusammenbringen von Salzsäure mit Salpetersäure, der Wasserstoff der Salzsäure sich mit einem Aequivalent Sauerstoff oder Salpetersäure zu Wasser verbindet, während Untersalpetersäure entsteht; das freigewordene Chlor bleibt in der Flüssigkeit gelöst.

$$Cl\,H + NO_5 = (NO_4, Cl, HO).$$

Nach neueren Untersuchungen soll sich das Chlor nicht frei in der Flüssigkeit, sondern in einer Verbindung $N\,Cl_2\,O_2$ befinden.

Das Chlor verbindet sich mit dem Schwefel und Kohlenstoff in mehreren Verhältnissen, von denen die meisten den Sauerstoffverbindungen entsprechen. Sie haben jedoch wenig Wichtigkeit. Interessanter ist die Verbindung des Chlors mit dem Stickstoff, der Chlorstickstoff, eine Flüssigkeit, von gelblicher Farbe und stechendem, erstickendem Geruche, die beim Erwärmen und beim Berühren mit den meisten Gegenständen mit der größten Heftigkeit explodirt. Sie ist eine sehr gefährliche Substanz, mit der ein nicht geübter Chemiker nie umgehen darf. Sie wird erhalten, indem man durch eine Salmiaklösung Chlorgas leitet. Das Chlorgas verbindet sich mit dem Stickstoff des Salmiaks zu Chlorstickstoff und der Wasserstoff mit dem übriggebliebenen und unzersetzten Chlor zu Salzsäure ($NH_4\,Cl + 6\,Cl = N\,Cl_3 + 4\,H\,Cl$).

Fernere Verbindungen des Chlors.

Chlorstickstoff. $N\,Cl_3$.

Brom (Br).

(Aequivalent = 78,4; spec. Gewicht = 2,96.)

Das Brom findet sich nicht frei, sondern an Magnesium und Natrium gebunden im Meerwasser, in der Mutterlauge vieler Salinen und in einigen Sodasorten vor.

Brom.

Das Brom ist das einzige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Nichtmetall. Es erscheint als Flüssigkeit, die in Masse

Eigenschaften.

betrachtet rothbraun, in dünnen Schichten hyacinthroth gefärbt ist; der Geruch ist stark und sehr unangenehm und dem des Chlors ähnlich. Das Brom ist in Wasser weniger löslich als das Chlor, es löst sich aber leicht in Aether und Alkohol; es siedet bei + 47° und verwandelt sich dadurch in dunkelrothe Dämpfe. Bei 18—20° erstarrt es zu einer blättrigen graphitähnlichen Masse. Gegen Farbestoffe verhält sich das Brom wie das Chlor; organische Substanzen werden vom Brom gebräunt.

Das übrige Verhalten des Broms gegen Metalloïde und Metall ist dem des Chlors analog.

Darstellung des Broms.

Das ältere Verfahren, Brom zu gewinnen, besteht darin, durch die bromhaltige Flüssigkeit einen Strom Chlorgas zu leiten und dieselbe dann mit Aether zu schütteln. Das Brom ist in der Flüssigkeit als Brommetall enthalten: bringen wir Chlorgas hinzu, so verbindet sich das Chlor mit dem Metall zu Chlormetall und das Brom wird ausgeschieden. Der Aether löst es auf und bildet eine gelb- oder braungefärbte Schicht, die auf der übrigen Flüssigkeit schwimmt. Diese Schicht wird mit Kali behandelt, wodurch bromsaures Kali und Bromkalium entsteht; die Masse wird zur Trockne verdampft und erhitzt, um das bromsaure Salz in Brommetall zu verwandeln. Die trockne Masse wird dann mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd destillirt. Der Vorgang ist derselbe wie bei der Bereitung des Chlors aus dem Chlornatrium.

$$Br\,Mg + Mn\,O_2 + 2\,SO_3 = Mg\,O, SO_3 + Mn\,O, SO_3 + Br.$$

Das Brom entweicht gasförmig und wird in einer sehr gut abgekühlten Vorlage aufgefangen, in welcher sich etwas concentrirte Schwefelsäure befindet. Da das Brom specifisch schwerer, als die Schwefelsäure ist, so schwimmt letztere auf dem Brom und verhindert das Verdampfen desselben.

Jetzt wendet man zwar ebenfalls die Destillation der bromhaltigen Substanzen mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd

an, bedient sich aber der bromhaltigen abgedampften Rückstände aus den Salinen oder der Mutterlauge von der Varekſoda.

Verbindungen des Broms.

Verbindungen des Broms.

Von den Oxydationsstufen des Brom ist mit Sicherheit nur die **Bromsäure** bekannt, welche in ihrer Zusammensetzung der **Chlorsäure** entspricht.

Bromsäure. $Br\,O_5$.

Die **Bromsäure** bildet als Hydrat eine farblose ölartige, geruchlose, sehr saure Flüssigkeit, die schon bei 100° in Brom und Sauerstoff zerfällt.

Man stellt sie auf analoge Weise wie die Chlorsäure durch Zersetzen des bromsauren Baryts mit Schwefelsäure dar. Die bromsauren Salze werden ebenfalls durch die Hitze in Sauerstoff und Brommetalle, oder in Sauerstoff, Brom und Metalloxyd, aber nicht in Ueberbromsäure zerlegt. Mit brennbaren Körpern zusammengerieben, detoniren sie heftig.

Bromwasserstoffsäure. $Br\,H$.

Die der Salzsäure entsprechende Verbindung des Broms mit dem Wasserstoff ist die **Bromwasserstoffsäure**. Sie erscheint als Gas, wird vom Wasser in großer Menge absorbirt und verhält sich gegen Metalle und Metalloxyde wie die Salzsäure. Man erhält sie als Gas, indem man Bromkalium mit etwas Schwefelsäurehydrat übergießt und destillirt, es entwickelt sich Bromgas und Bromwasserstoffgas; indem man beide Gase unter Quecksilber auffängt, erhält man Bromwasserstoffgas rein, während Brom vom Quecksilber absorbirt wird. Eine andere Methode, diese Säure darzustellen, besteht darin, 5 Aequiv. Brom, 1 Aeq. Phosphor und 5 Aeq. Wasser in einer Gasentwickelungsflasche auf einander einwirken zu lassen. Das Wasser wird zersetzt, der Sauerstoff desselben verbindet sich mit dem Phosphor zu Phosphorsäure (PO_5) und der Wasserstoff mit dem Brom zu Bromwasserstoff ($5\,Br + P + 5\,HO = PO_5 + 5\,BrH$). Endlich kann

man wässrige Säure darstellen, wenn man durch Wasser, in welchem sich Brom suspendirt befindet, Schwefelwasserstoffgas leitet, es setzt sich Schwefel ab und man erhält in Lösung Bromwasserstoffsäure ($Br + HO + SH = S + BrH, HO$).

Außer den genannten Verbindungen ist noch zu erwähnen der Bromstickstoff, der ebenso wie der Chlorstickstoff zu den gefährlichsten Substanzen gehört.

Erkennung des Broms in den Verbindungen.

Brom läßt sich in allen Lösungen dadurch erkennen, daß man beim Behandeln der Flüssigkeit mit Chlorwasser und nachherigem Schütteln mit Aether eine auf der unteren Flüssigkeit schwimmende gelbgefärbte Aetherschicht erhält, welche Stärkekleister gelbbraun färbt. In trocknen Substanzen weist man es nach durch Erhitzen derselben mit zweifach schwefelsaurem Kali, wobei sich braune Dämpfe von Brom entwickeln. Durch salpetersaures Silber wird es aus den Lösungen der Brommetalle ebenfalls gefällt, dieser Niederschlag ist aber von gelblicher Farbe und von dem ähnlichen Chlorsilberniederschlage durch weniger leichte Löslichkeit in Ammoniak zu unterscheiden.

Anwendung des Broms.

Das Brom hat seines hohen Preises wegen nur wenig Anwendung gefunden; man wendet es bisweilen in der Daguerrotypie und als Bromkalium in der Medicin an.

Jod (J).

(Aequivalent = 126; spec. Gewicht = 4,94).

Jod.

Vorkommen.

Das Jod findet sich in der Natur nur in Verbindungen; man trifft es ebenso wie das Brom an Magnesium und Natrium gebunden in den Tangen, Meerschwämmen, in verschiedenen Mollusken und überhaupt in der Asche der Seepflanzen an. Im Mineralreiche findet es sich als Jodsilber und in einigen Mineralwässern.

Eigenschaften.

Das Jod ist ein fester, bläulich schwarzer, metallglänzender Körper, der gewöhnlich in krystallinischen Schuppen erscheint, deren

Grundform das Octaeder ist. Beim Erhitzen verwandelt es sich in violette Dämpfe. Es zerstört organische Substanzen und färbt die Haut anhaltend braungelb. Das Jod löst sich etwas in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Diese Lösungen zersetzen sich leicht; es bilden sich Jodwasserstoffsäure und Jodsäure. Das Jod schmilzt bei + 107° und siedet bei 175°, die Dämpfe sind schwarz und undurchsichtig, erst wenn Luft hinzutritt, nehmen sie eine violette Farbe an. Es verbindet sich direct weder mit Wasserstoff noch mit Sauerstoff und obgleich es mit dem Chlor und Brom in Bezug auf seine Verbindungen die größte Aehnlichkeit hat, ist doch seine Verwandtschaft zu andern Körpern weit schwächer als die der genannten Elemente. Mit den Metallen verbindet es sich zu Jodüren und Jodiden, von denen einige sehr schön gefärbt sind.

Man stellt das Jod aus den Mutterlaugen jodhaltiger Mineralwässer oder aus der Varecsoda auf dieselbe Weise wie das Brom dar, nur setzt man erst zu dem Ende der Operation das Mangansuperoxyd zu, weil sich sonst Chlor entwickeln würde. Darstellung des Jods.

$$NaJ + MnO_2 + 2\,SO_3{,}HO = NaO{,}SO_3 + MnO{,}SO_3 + HO + J.$$

In den Fabriken pflegt man die Mutterlaugen der Varecsoda zur Trockne abzudampfen und den Rückstand mit Mangansuperoxyd zu glühen, um die darin enthaltenen Schwefelmetalle in schwefelsaure Salze umzuwandeln, darauf die geglühte Masse mit Wasser zu behandeln, abzufiltriren und durch die abfiltrirte Flüssigkeit Chlorgas zu leiten. Durch das Chlor wird das Jod gefällt.

Das Jod dient in Substanz in der Daguerrotypie, so wie in weingeistiger Lösung, als **Jodtinctur**, an Kalium und andere Metalle gebunden als geschätztes Arzneimittel. Anwendung des Jods.

Verbindungen des Jodes.

Verbindungen des Jods.

Das Jod verbindet sich mit dem Sauerstoff in vier Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

die Niederjodsäure J_5O_{19}
die Unterjodsäure $J\ O_4$
die Jodsäure $J\ O_5$
die Ueberjodsäure $J\ O_7$.

Jodsäure.

Die wasserfreie Jodsäure erscheint in weißen Krystallen von zusammenziehendem saurem Geschmacke, die sich leicht in Wasser und wässrigem Alkohol, aber nicht in wasserfreiem Alkohol lösen. Bei + 370° zerfällt sie in Jod und Sauerstoff. Sie bildet mit Wasser zwei bestimmte Hydrate $3\,JO_5 + HO$ und JO_5, HO. Das erste Hydrat wird durch vorsichtiges Destilliren des zweiten Hydrates dargestellt. Das zweite Hydrat giebt bei 130° $^2/_3$ Aequivalent Wasser ab und geht in das erste Hydrat über. Die Jodsäure stellt man durch Behandeln des Jods mit Salpetersäure oder durch Zerlegen des jodsauren Baryts mit Schwefelsäure dar.

Ueberjodsäure.

Die Ueberjodsäure krystallisirt in rhomboidischen Krystallen, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen und zerfließen. Die Lösung derselben zersetzt sich beim Kochen nicht. Bei 190° zerfällt die wasserfreie Säure in Jodsäure und Sauerstoff. Die Ueberjodsäure erhält man, indem man Jod mit Wasser zusammenbringt und durch das Gemenge Chlorgas leitet, es bildet sich Chlorjod, das sich mit dem Wasser in Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure zersetzt. Man sättigt dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und behandelt die Flüssigkeit, welche jodsaures Natron enthält, von Neuem mit Chlorgas, wodurch sich überjodsaures Natron bildet. Das überjodsaure Natron wird durch Chlorbaryum zersetzt ($NaO, JO_7 + ClBa = ClNa + BaO, JO_7$) und der entstandene überjodsaure Baryt durch Schwefelsäure zerlegt.

Die Nieder- und die Unterjodsäure sind von keiner Wichtigkeit.

Die Verbindung des Jodes mit dem Wasserstoff, die Jodwasserstoffsäure, hat die größte Aehnlichkeit mit der Brom- und Chlorwasserstoffsäure. Sie wird durch Zersetzen des Jodphosphors mit Wasser oder durch Zusammenbringen von Phosphor, Jodkalium, Jod und Wasser dargestellt ($2 KJ + 5 J + P + 7 HO = 2 KO,PO_5 + 7 JH$). Man erhält sie ebenfalls durch Zersetzen des Schwefelwasserstoffs mit Jod. Jodwasserstoff. JH.

In trocknen Substanzen läßt sich das Jod leicht dadurch erkennen, daß man erstere in einem trocknen Probirgläschen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder besser noch mit sauern schwefelsaurem Kali erhitzt; ist Jod vorhanden, so entwickeln sich violette Dämpfe. In Flüssigkeiten weist man es nach, indem man entweder durch dieselben Chlorgas leitet, wodurch das Jod gefällt wird, oder einige Tropfen Salpetersäure zu der Flüssigkeit setzt und dann mit Stärkekleister prüft, in welchem Falle sich das Jod durch die entstehende violette oder blauschwarze Färbung zu erkennen giebt. Die Auflösungen der Jodmetalle geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblichen Niederschlag, der sich von dem entsprechenden Brom- und Chlorsilberniederschlag, durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak unterscheidet. Erkennung des Jods in den Jodmetallen.

Fluor (Fl).

(Aequivalent = 18,7; berechnetes spec. Gewicht = 1,16—1,29).

Das Fluor ist das einzige Element, das bis jetzt noch nicht isolirt dargestellt worden ist. Die Existenz desselben ist aber um so weniger zweifelhaft, als es aus seinen Verbindungen erschlossen und von einer Verbindung in die andere übergeführt werden kann. Man findet es in der Natur mit Calcium verbunden im Flußspath, mit Aluminium verbunden im Topas und in vielen anderen Fluor.

Mineralien. In dem Organismus kommt es in den Knochen und in den Zähnen vor.

Mit Sauerstoff kann es sich nicht verbinden.

Fluorwasserstoff. FlH.

Das Fluor verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Fluorwasserstoffsäure oder Flußsäure. Diese Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, farblos, röthet Lakmus, ist von stechendem, durchdringendem Geruch und äußerst ätzendem Geschmacke. Sie zerstört augenblicklich animalische Substanzen und verursacht auf der Haut gefährliche Geschwüre. Sie erstarrt in der Kälte nicht und siedet bei + 15°. Sie löst sich leicht in Wasser; jeder in das Wasser fallende Tropfen verursacht ein Geräusch, als wenn man ein glühendes Eisen in dasselbe tauchte. An der Luft verbreitet sie weiße Dämpfe. Mit vielen Metallen verbindet sie sich unter Wasserstoffentwickelung zu Fluormetallen oder Fluorüren; Platin und Gold werden von ihr nicht angegriffen, von den übrigen Metallen Blei am wenigsten. Die Fluorwasserstoffsäure greift Glas an, indem sie demselben die Kieselerde entzieht und mit derselben Kieselflußsäure bildet (siehe Silicium).

Darstellung des Fluorwasserstoffs.

Man stellt die Flußsäure dar, indem man Flußspath (Fluorcalcium, FlCa) mit concentrirter Schwefelsäure in einem platinenen oder bleiernen Destillirapparat erhitzt. Das Wasser der Schwefelsäure zersetzt sich, der Wasserstoff desselben verbindet sich mit dem Fluor des Flußspathes zu Fluorwasserstoffsäure, während der Sauerstoff mit dem Calcium und der Schwefelsäure, schwefelsauren Kalk bildet. Die Flußsäure geht in die Vorlage, die ebenfalls von Platin oder Blei sein muß, über. Da die wasserfreie Säure niemals angewendet wird, so ist es gebräuchlich, in die Vorlage etwas Wasser zu bringen, in welchem sich die gasförmige Säure auflöst. Sie wird in Gefäßen von Blei oder Platin aufbewahrt. Der Vorgang der Bereitung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CaFl + SO_3, HO = CaO, SO_3 + FlH.$$

Wegen ihrer Eigenschaft, Kieselerde aufzulösen, ist die Flußsäure in der analytischen Chemie ein sehr geschätztes Mittel, um Mineralien die Kieselerde zu entziehen und die Analyse derselben zu erleichtern. Diese Eigenschaft wird ferner benutzt bei dem Glasätzen. Zu diesem Zwecke überzieht man die Glasplatte mit Wachs oder mit einem Firniß, zeichnet auf diesen Ueberzug die zu ätzende Zeichnung und bringt darauf die Platte über ein Gefäß, das Flußsäure entwickelt. Nach einiger Zeit wird die Zeichnung in das Glas geätzt sein. Anwendung der Flußsäure.

Die Flußsäure und das Fluor wird in allen Verbindungen an der Eigenschaft der ersteren, Glas zu ätzen, erkannt. Erkennung derselben.

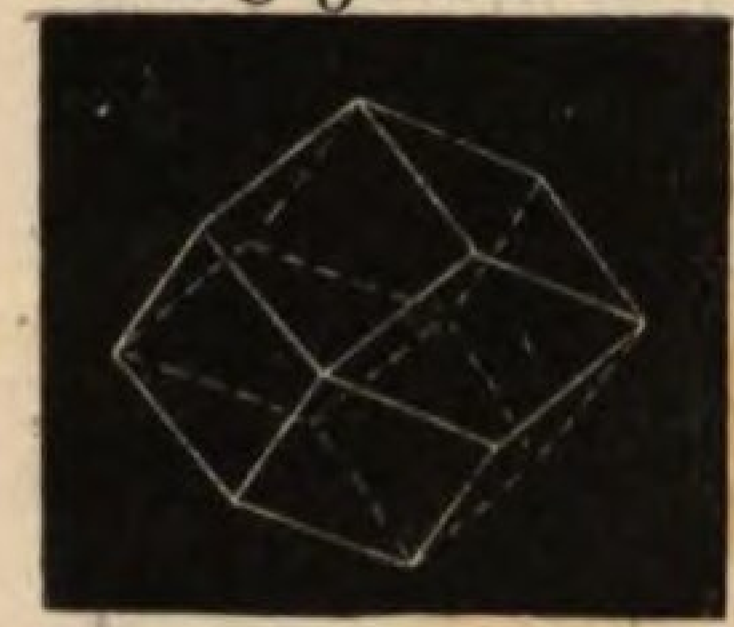
Phosphor (P).

(Aequivalent = 32; spec. Gewicht = 1,77).

Der Phosphor ist ein Element, das viele Eigenschaften mit dem Schwefel gemein hat, viele aber auch mit dem Arsenik theilt. Er findet sich in der Natur nie frei, sondern gewöhnlich mit Sauerstoff verbunden, als Phosphorsäure vor. Er kommt in vielen Mineralien z. B. im Apatit, im Grünbleierz, im Vivianit und vielen Eisenerzen vor. Er findet sich ferner in der Ackererde, aus welcher er durch die Pflanzen in den Thierkörper gelangt, zu dessen Conservation er unumgänglich nothwendig ist, da die thierischen Knochen zum großen Theil aus phosphorsaurer Kalkerde bestehen. Im freien Zustande soll sich der Phosphor in den eiweißartigen Substanzen vorfinden, es ist indeß wahrscheinlicher, daß er darin vielmehr in einer Verbindung mit Amid, NH_2 (siehe Seite 112) als Phosphamid enthalten sei. Phosphor. Vorkommen des Phosphors.

Der Phosphor ist ein fester, durchscheinender, im frisch destillirten Zustande fast farbloser Körper, der bei gewöhnlicher Temperatur sich schneiden läßt und gebogen werden kann, ohne zu zerbrechen. Er ist von schwachem eigenthümlichem knoblauchähnlichen Geruch. Aus Lösungen läßt sich der Phos- Eigenschaften des Phosphors.

Fig. 62.



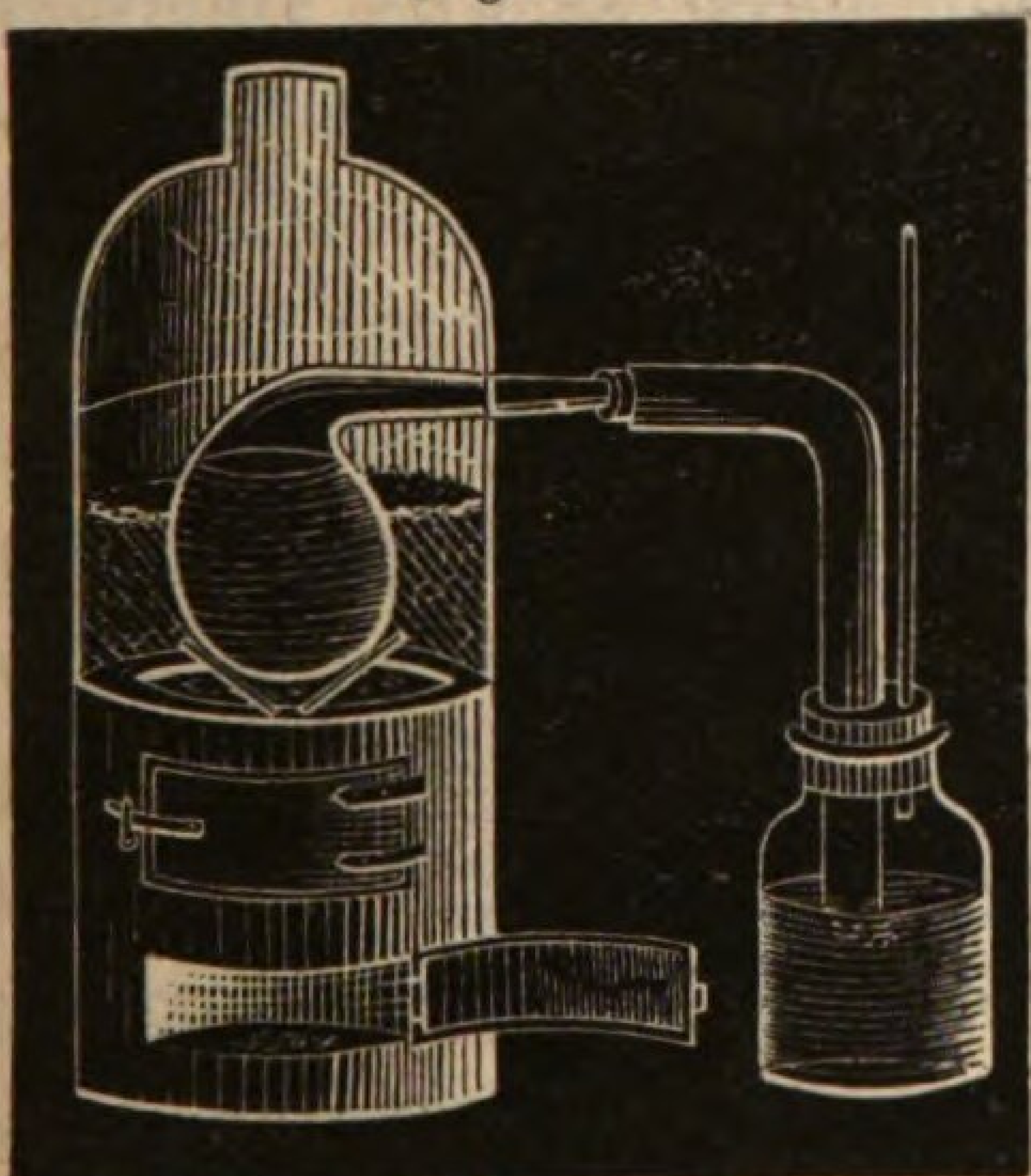
phor in Krystallen erhalten, die Grundform derselben ist das Rhombendokaeder (Fig. 62.) Er leuchtet im Dunkeln. Bei + 34° wird der Phosphor spröde, schmilzt bei 44° zu einer farblosen Flüssigkeit, siedet bei ungefähr 300° und verwandelt sich dabei in farblose Dämpfe. An der Luft stößt er weiße Dämpfe aus; bis auf 75° erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit weißer leuchtender Flamme, dasselbe geschieht durch Reiben; daraus folgt, daß bei allen Operationen mit Phosphor zur Verhütung von Unglücksfällen, die größte Sorgfalt angewendet werden muß. Der Phosphor kommt in vier allotropischen Zuständen vor. Die erste Modification ist die oben beschriebene; die zweite bildet sich beim Aufbewahren des Phosphors unter Wasser, sie überzieht die Phosphorstückchen mit einer undurchsichtigen weißen Haut, welche sich bei der Berührung mit Eisendraht loslöst. Die dritte Modification bildet sich, wenn man Phosphor im trocknen Zustande im luftleeren Raume oder in Kohlensäure, Stickstoff u. s. w. der Einwirkung des Lichtes aussetzt. In diesem Zustande erscheint der Phosphor als rothe amorphe Masse. Die vierte Modification erhält man endlich, wenn Phosphor längere Zeit geschmolzen und darauf schnell abgekühlt wird. Der Phosphor leuchtet im Dunklen; dieses Leuchten rührt von einer langsamen Oxydation des Phosphors her, denn wenn man Phosphor in atmosphärische Luft einschließt, so hört nach einiger Zeit das Leuchten auf und beginnt wieder, wenn man frische Luft hinzutreten läßt. In Sauerstoffgase leuchtet der Phosphor erst, wenn er bis auf + 24° erwärmt worden ist. In Stickstoff- und Wasserstoffgas leuchtet er dagegen gar nicht; treten aber diese Gasarten nach dem Entfernen des Phosphors mit atmosphärischer Luft zusammen, so werden sie leuchtend, weil der in ihnen aufgelöste Phosphordampf auf Kosten des Sauerstoffs der Atmosphäre verbrennt. Der Phosphor löst sich nicht in Wasser, wohl aber in

Aether, fetten und ätherischen Oelen, Chlorschwefel und in dem Schwefelkohlenstoff.

Darstellung des Phosphors.

Früher stellte man den Phosphor aus gefaultem Urin dar. Jetzt bedient man sich dazu der Knochen, die wie schon erwähnt wurde, eine bedeutende Menge Phosphor als phosphorsauren Kalk enthalten. Zu diesem Zwecke entfernt man zuerst die Gallerte durch Auskochen aus denselben, um sie als Leim zu benutzen, oder glüht dieselben bis zur Zerstörung der organischen Substanzen. Das geglühte Knochenpulver wird mit Schwefelsäure und Wasser zersetzt, die helle Flüssigkeit von dem Bodensatze abgegossen, bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, mit Kohlenpulver gemischt und dann getrocknet. Die getrocknete Masse wird darauf in eine steinerne Retorte gebracht, deren Hals in ein weites kupfernes Rohr führt. (Fig. 63.) Dieses Rohr geht durch einen Kork in eine Flasche mit Wasser, durch welchen noch eine Glasröhre zum Ableiten der Gasarten führt. Die Retorte wird in einem Windofen gestellt und allmälig bis zum Rothglühen erhitzt, anfänglich entwickelt sich Gas, bald aber auch Dämpfe, die sich in dem kupfernen Rohre verdichten und an dem Boden des Gefäßes als Phosphor absetzen.

Fig. 63.



Der Vorgang bei der Phosphorbereitung ist folgender. Durch Zersetzen des Knochenpulvers ($8\,CaO + 3\,PO_5$) mit Schwefelsäure bildet sich Gyps (schwefelsaurer Kalk), Phosphorsäure und sauerer phosphorsaurer Kalk. Die nach dem Abscheiden des Gypses mit Kohle abgedampfte Masse giebt beim Glühen Kohlenoxyd,

indem die Kohle der Phosphorsäure den Sauerstoff entzieht, und Phosphor, denn:

$$PO_5 + 5C = P + 5CO.$$

Eine andere häufig angewendete Methode der Darstellung des Phosphors besteht darin, Knochenkohle (schwarzgebrannte Knochen) mit Kohle und Quarzsand auf dieselbe Weise in dem nämlichen Apparate zu erhitzen. Die in dem Quarzsand enthaltene Säure, die Kieselsäure oder Kieselerde, verbindet sich mit dem Kalk der Knochen zu kieselsaurem Kalk, während die freigewordene Phosphorsäure durch die Kohle, wie Oben ihres Sauerstoffs beraubt wird.

$$(8CaO + 3PO_5) + 15C + 16SiO_3 = 8(CaO, 2SiO_3) + 15CO + 3P.$$

Der auf diese Weise erhaltene Phosphor wird behufs der Reinigung unter Wasser geschmolzen, durch Leder gedrückt und in Form von Stengelchen gegossen.

Anwendung des Phosphors zu Streichhölzern

Der Phosphor findet sehr häufig Anwendung zu Feuerzeugen und den Streichzündhölzern. Die geräuschlos brennenden werden nach Böttger angefertigt, daß man Phosphor in einem eisernen Mörser unter Wasser schmilzt und dann so viel arabisches Gummi zusetzt, daß ein dicker Schleim entsteht, welcher bis zum völligen Erkalten der Masse gerührt wird, um den Phosphor vollkommen fein zu zertheilen. Darauf reibt man mit der Masse Bleisuperoxyd und Wasser auf das innigste zusammen und taucht in die flüssige Masse die vorher mit Schwefel überzogenen Spitzen der Hölzchen. Diese Hölzchen werden vorsichtig getrocknet. — Der Phosphor dient ferner zur Vergiftung der Ratten und ist in dieser Beziehung um so schätzbarer, als er fast gänzlich das Arsenik

zu Rattengift.

zum Vergiften dieser Thiere verdrängt hat. Dieses Gift wird dargestellt, indem man Phosphor unter Wasser schmilzt und dann Mehl hinzurührt, bis ein Brei entsteht. Der Phosphor wird außerdem noch zur Bereitung der Phosphorsäure und anderer Präparate angewendet.

Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Oxydationsstufen des Phosphors.

Der Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff in vier Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

das Phosphoroxyd P_2O,
die unterphosphorige Säure $P\ O$,
die phosphorige Säure $P\ O_3$,
die Phosphorsäure $P\ O_5$.

Phosphoroxyd. P_2O.

Das Phosphoroxyd erscheint als gelbes, nach dem Erhitzen rothes, nicht krystallinisches Pulver, das sich weder in Wasser, noch in Alkohol und Aether löst. Es leuchtet im Dunkeln nicht. Wenn es bei Zutritt der Luft erhitzt wird, so verbrennt es zu Phosphorsäure. Es ist nicht flüchtig. Mit Chlor oder mit Salpetersäure behandelt, wird es zu Phosphorsäure oxydirt; mit salpetersaurem oder chlorsaurem Kali zusammengebracht detonirt es heftig. Man erhält das Phosphoroxyd stets als Rückstand, wenn man Phosphor verbrannt hat, man stellt es aber rein dar, indem man Phosphor unter Wasser schmilzt und zu dem geschmolzenen Phosphor Sauerstoffgas in kleinen Portionen treten läßt. Es bildet sich hierbei Phosphorsäure und Phosphoroxyd, die erste bleibt in dem Wasser gelöst und das Phosphoroxyd schwimmt in der Flüssigkeit herum. Es wird durch Auswaschen und Absetzenlassen von der Flüssigkeit getrennt. Dieses Phosphoroxyd ist indifferent. Eine andere Modification desselben wird nach Leverrier dargestellt, indem man Phosphor, der mit Phosphorchlorid (PCl_3) befeuchtet ist, der Luft aussetzt. Es entsteht Phosphorsäure und ein gelber Körper, phosphorsaures Phosphoroxyd ($PO_5 + P_2O$), der sich in Wasser löst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erwärmen Phosphoroxydhydrat ($P_2O + 2HO$) als gelbes Pulver aus, das bei anhaltendem Kochen mit Wasser das Wasser verliert und dann als gelbes Pulver erscheint, das sich mit Alkalien verbinden kann. Dieses Oxyd

Indifferente Modification.

Saure Modification.

verhält sich demnach wie eine schwache Säure. Bis auf 300 ° erhitzt, geht es in das indifferente Oxyd über.

Unterphosphorige Säure. PO.

Die unterphosphorige Säure ist nur als Hydrat bekannt. Sie erscheint als farblose, sehr saure, nicht krystallisirbare Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in Phosphorwasserstoffgas und Phosphorsäure zerfällt ($2\,PO + 3\,HO = PH_3 + PO_5$). Sie ist in Wasser sehr leicht löslich. Mit Basen bildet sie die unterphosphorigsauren Salze. Man erhält die unterphosphorige Säure, indem man Phosphorbaryum mit Wasser zusammenbringt; es bildet sich Phosphorwasserstoffgas — welches entweicht und sich beim Zusammentreten mit atmosphärischer Luft entzündet — und phosphorsaurer und unterphosphorigsaurer Baryt. Der phosphorsaure Baryt ist im Wasser unlöslich und wird durch Abfiltriren getrennt. Der unterphosphorige Baryt wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung vorsichtig abgedampft. Wenn man Phosphor mit Aetzkali oder Aetzkalk und Wasser zusammenhitzt, so bildet sich ebenfalls unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas unterphosphorigsaures Salz. Die unterphosphorige Säure ist eins der kräftigsten Reductionsmittel, indem sie in eine höhere Oxydationsstufe des Phosphors überzugehen strebt. Aus Gold-, Silber- und Quecksilberlösungen wird durch sie das Metall regulinisch gefällt. Alle Salze, ausgenommen das Bleisalz, sind im Wasser sehr leicht löslich. Sie zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wie die Salze der phosphorigen Säure. Im trocknen Zustande erhitzt, zerfallen sie in phosphorsaures Salz, das zurückbleibt und in nicht entzündlichen Phosphorwasserstoff.

$$2\,(BaO, PO + 2\,HO) = (2\,BaO + PO_5) + PH_3 + HO.$$

Phosphorige Säure. PO_3.

Die phosphorige Säure ist diejenige Oxydationsstufe, welche sich stets bildet, wenn Phosphor bei nicht hinreichendem Luftzutritte verbrennt. Man kennt sie wasserfrei und als Hydrat. Wasserfrei bildet sie ein weißes, nicht krystallinisches Mehl, das

begierig Feuchtigkeit an sich zieht und an der Luft sich entzündet und zu Phosphorsäure verbrennt. Mit Wasser bildet sie das Hydrat. Das Hydrat ist fest, krystallisirt, durchscheinend und zerfällt beim Erhitzen wie die unterphosphorige Säure in Phosphorsäure und nicht entzündlichen Phosphorwasserstoff.

$$4\,PO_3 + 9\,HO = PH_3 + 6\,HO + 3\,PO_5.$$

Sie ist ebenfalls ein sehr kräftiges Reductionsmittel. Man erhält diese Säure wasserfrei, wenn man Phosphpor in einer Glasröhre, die an dem einen Ende verschlossen und an dem andern in eine lange Spitze ausgezogen ist, anzündet. Da die Luft in diesem Falle nur spärlich Zutritt hat, so kann sich keine Phosphorsäure, sondern nur phosphorige Säure bilden. Während des Verbrennens bildet sich eine leichte, voluminöse Masse, die sich sublimiren läßt; sie besteht aus wasserfreier phosphoriger Säure. Die wasserhaltige Säure stellt man durch Oxydation des Phosphors mit verdünnter Salpetersäure oder durch Behandeln von Phosphorchlorür (PCl_3) mit Wasser dar, der Sauerstoff des Wassers vereinigt sich mit dem Phosphor zu phosphoriger Säure und das Chlor mit dem Wasserstoff zu Salzsäure.

$$PCl_3 + 3\,HO = PO_3 + 3\,ClH.$$

Mit Basen bildet diese Säure die phosphorigsauren Salze, die im Wasser meistens unlöslich sind und beim Erhitzen in phosphorsaure Salze übergehen, während fast immer nur reines Wasserstoffgas entweicht. Es rührt dies daher, daß das in den Salzen enthaltene Wasser zersetzt wird; der Sauerstoff oxydirt die phosphorige Säure zu Phosphorsäure und der Wasserstoff wird frei.

$$2\,BaO, PO_3 + 2\,HO = 2\,BaO, PO_5 + 2\,H.$$

Die sogenannten edlen Metalle werden aus ihren Lösungen durch die unterphosphorigsauren Salze regulinisch gefällt.

Phosphorsäure.

Phosphorsäure. PO_5.

Die Phosphorsäure kommt in der Natur in großer Menge, aber nie frei, sondern stets an Basen gebunden im Mineralreiche, im Pflanzenreiche und im Thierreiche vor. Im menschlichen Körper findet man diese Säure als phosphorsauren Kalk in den Knochen.

Allgemeines über die Phosphorsäure.

Man kennt die Phosphorsäure wasserfrei und in drei verschiedenen Hydraten. Diese drei Hydrate sind:

das erste Hydrat, bestehend aus 1 Aeq. PO_5 und 1 Aeq. HO.
das zweite Hydrat, bestehend aus 1 Aeq. PO_5 und 2 Aeq. HO.
das dritte Hydrat, bestehend aus 1 Aeq. PO_5 und 3 Aeq. HO.

Diese Hydrate unterscheiden sich aber nicht nur durch ihren Wassergehalt, sondern auch durch die meisten ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, besonders durch die Zusammensetzung ihrer Verbindungen mit Basen von einander. Man hat deshalb drei verschiedene Modificationen der Phosphorsäure angenommen, denen möglicherweise die verschiedenen allotropischen Zustände des Phosphors zu Grunde liegen. Man bezeichnet diese verschiedenen Modificationen folgenderweise:

das erste Hydrat, $PO_5 + HO$ Metaphosphorsäure oder a Phosphorsäure;
das zweite Hydrat, $PO_5 + 2HO$ Pyro- oder Paraphosphorsäure oder b Phosphorsäure;
das dritte Hydrat, $PO_5 + 3HO$ gewöhnliche Phosphorsäure oder c Phosphorsäure.

Außer diesen Modificationen scheint es noch einige zu geben, die bis jetzt aber noch nicht untersucht worden sind.

Wasserfreie Phosphorsäure.

Die wasserfreie Phosphorsäure hat mit der wasserfreien Schwefelsäure große Aehnlichkeit, ebenso wie diese stellt sie ein weißes, schneeähnliches Pulver dar, das begierig Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht. Wenn man etwas von derselben ins Wasser wirft, so entsteht ein Geräusch, als wenn man glühendes Eisen

in das Wasser tauchte. Man stellt sie dar, indem man Phosphor in einer Röhre verbrennt, durch die fortwährend ein Strom atmosphärischer Luft streicht. Ist atmosphärische Luft in nicht hinreichender Menge vorhanden, so bildet sich neben der Phosphorsäure, phosphorige Säure. In größerer Menge stellt man sie durch Verbrennen des Phosphors in einer mit Sauerstoff angefüllten Glasglocke dar, in der sich der Sauerstoff beständig erneuert. Der Phosphor liefert beim Verbrennen Phosphorsäure, die als schneeähnliche Flocken auf einen unter der Glocke befindlichen Teller fällt. Diese Phosphorsäure ist feuerbeständig, kann aber mit Wasserdämpfen als Hydrat verflüchtigt werden.

Die Phosphorsäure kann wie oben angegeben wurde, mit Wasser drei bestimmte Verbindungen eingehen. Wir beginnen mit dem dritten Hydrate, als dem gewöhnlichsten. Hydrate der Phosphorsäure.

Die gewöhnliche Phosphorsäure, c Phosphorsäure oder das dritte Hydrat entsteht, wenn man eine Auflösung der wasserfreien Säure oder auf irgend eine andere Art bereitete Phosphorsäure so weit abdampft, daß dieselbe eine Temperatur von 150° angenommen hat. Beim Abkühlen der Masse erhält man harte, helle Krystalle, welche aus einem Aequivalent Phosphorsäure und drei Aequivalenten Wasser bestehen. Mit Basen zusammengebracht, nimmt sie zwei Aequivalente Base auf und bildet damit Verbindungen von der Formel: Gewöhnliche Phosphorsäure. $PO_5 + 3HO$.

$$PO_5 + 2RO, HO$$

in welchen das Wasseräquivalent die Stelle der Base vertritt. Um zu beweisen, daß dieses Wasser in der That basisches sei, brauchen wir nur das gewöhnliche phosphorsaure Natron, das die Formel hat: $PO_5 + 2NaO + 24HO$, in warmer Luft zu trocknen, es entweichen nur 23 Aequivalent Wasser, während das letzte zurückbleibt und nur durch Glühen ausgetrieben werden kann. Offenbar wird hier das Wasser nur dadurch zurückgehalten, daß dieses Aequivalent als Basis zu der Säure große Verwandtschaft hat.

Weil diese Säure drei Aequivalent Basis braucht, um ein Neutralsalz zu bilden, nennt man sie auch dreibasische Phosphorsäure. Von den andern Hydraten unterscheidet sie sich in ihren Lösungen und Verbindungen, sowie dadurch, daß sie salpetersaures Silberoxyd gelb fällt und Eiweiß nicht coagulirt.

Pyrophosphorsäure. $PO_5 + 2HO$.

Die Para-, Pyrophosphorsäure, b Phosphorsäure oder das zweite Hydrat wird dargestellt, wenn man die Lösung der c Phosphorsäure abdampft, bis die zurückbleibende Masse 213° zeigt. Sie erscheint als glasartige Masse, die begierig Feuchtigkeit an sich zieht, aber beim Zusammenbringen mit Wasser kein Geräusch, wie die wasserfreie Phosphorsäure hervorbringt. Sie unterscheidet sich von der vorhergehenden Säure durch ihre Zusammensetzung $PO_5, 2HO$; mit Basen bildet sie Salze von der Formel:

$$PO_5 + 2RO.$$

Wie wir bei Gelegenheit der gewöhnlichen Phosphorsäure sahen, kann man die Salze der Pyrophosphorsäure durch Glühen der gewöhnlichen phosphorsauren Salze darstellen, denn indem das Aequivalent des basischen Wassers fortgeht, bleibt eine Verbindung von einem Aequivalent Phosphorsäure mit zwei Aequivalenten Base zurück.

Diese Modification heißt deßhalb auch die zweibasische Phosphorsäure. Häufig wird sie durch Glühen des phosphorsauren Ammoniaks dargestellt, die dadurch entstehende Phosphorsäure ist aber stets ammoniakhaltig. Diese Phosphorsäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Phosphorsäure dadurch, daß sie mit salpetersaurem Silberoxyd keinen gelben, sondern einen weißen erdigen Niederschlag giebt, Eiweiß aber ebenfalls nicht coagulirt.

Metaphosphorsäure. $PO_5 + HO$.

Die Metaphosphorsäure, a Phosphorsäure oder das erste Hydrat erhält man, indem man die gewöhnliche Phosphorsäure bis zum Rothglühen erhitzt. Ihre Lösung geht bald in

Pyrophosphorsäure und diese beim Sieden in gewöhnliche Phosphorsäure über. Mit Basen bildet sie Salze von der Formel

$$PO_5 + RO;$$

sie heißt deßhalb auch **einbasische Phosphorsäure.** Sie unterscheidet sich von den beiden vorhergehenden Modificationen dadurch, daß ihre Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen zähen Niederschlag giebt und Eiweiß coagulirt. Die Salze geben mit Silbersalz dieselbe Reaction und erzeugen in Chlorbaryumlösungen einen gallertartigen Niederschlag.

Wasserhaltige Phosphorsäure.

Abgesehen von allen Theorien über die Constitution dieser verschiedenen Phosphorsäurehydrate gelangen wir zu der **wasserhaltigen Phosphorsäure.** Sie ist eine Lösung der gewöhnlichen Phosphorsäure in Wasser und stellt eine farblose Flüssigkeit von reinsaurem Geschmacke dar.

Darstellung der wasserhaltigen Phosphorsäure.

Man erhält sie, indem man Meta-, Pyro- oder gewöhnliche Phosphorsäure in Wasser löst und die Lösung anhaltend kocht, oder indem man Phosphor mit Salpetersäure oxydirt, die Lösung bis zur Trockne abdampft und die Masse in Wasser löst. Zu technischen Zwecken erhält man eine hinlänglich reine Salpetersäure, wenn man Knochenerde (gebrannte Knochen) mit Schwefelsäure zersetzt, die saure Flüssigkeit von dem entstandenen Gypse trennt und so lange Schwefelsäure zusetzt, als sich noch Gyps ausscheidet. Die zugesetzte Schwefelsäure wird von der Phosphorsäure durch Glühen getrennt.

Nutzen und Anwendung der Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure dient als Substanz oder in Verbindung mit Natron als Arzneimittel, sowie zur Darstellung vieler Präparate. In der Natur spielt dieselbe eine große Rolle, da die Phosphorsäure einen der wichtigsten vegetabilischen und animalischen Bestandtheile ausmacht. Die meisten Pflanzen bedürfen zu ihrer Vegetation der Phosphorsäure, und gerade diejenigen Pflanzen, welche die meiste Phosphorsäure enthalten, wie die Getreidearten, sind es, welche dem Menschen zur Nahrung dienen und die

zu seinem Leben nöthige Menge Phosphorsäure liefern. Außerdem erhalten wir durch Trinkwasser und animalische Körper bedeutende Menge Phosphorsäure zugeführt. Der Boden enthält viele Mineralien und Bestandtheile, welche Phosphorsäure enthalten; durch die Wirkung der Kohlensäure, welche in Regenwasser gelöst, in die Erde dringt und den phosphorsauren Kalk löst, gelangt die Phosphorsäure in die Pflanze. Durch den Dünger geben wir der Erde diejenige Menge Phosphorsäure wieder, welche wir derselben durch die Vegetation entzogen. Ein wohl hervorzuhebender Umstand ist wohl noch die Flexibilität, mit welcher die Phosphorsäure Verbindungen eingehen kann, sie ist deßhalb mehr als andere Mineralsäuren geeignet, von dem thierischen und pflanzlichen Organismus aufgenommen zu werden.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Der Phosphor kann sich nur indirect mit dem Wasserstoff verbinden. Man kennt bis jetzt drei Verbindungen, nämlich: PH_3, H_2P und HP_2. Wir betrachten hier nur die eine Verbindung PH_3 als diejenige, welche am häufigsten bei den gewöhnlichen chemischen Operationen auftritt.

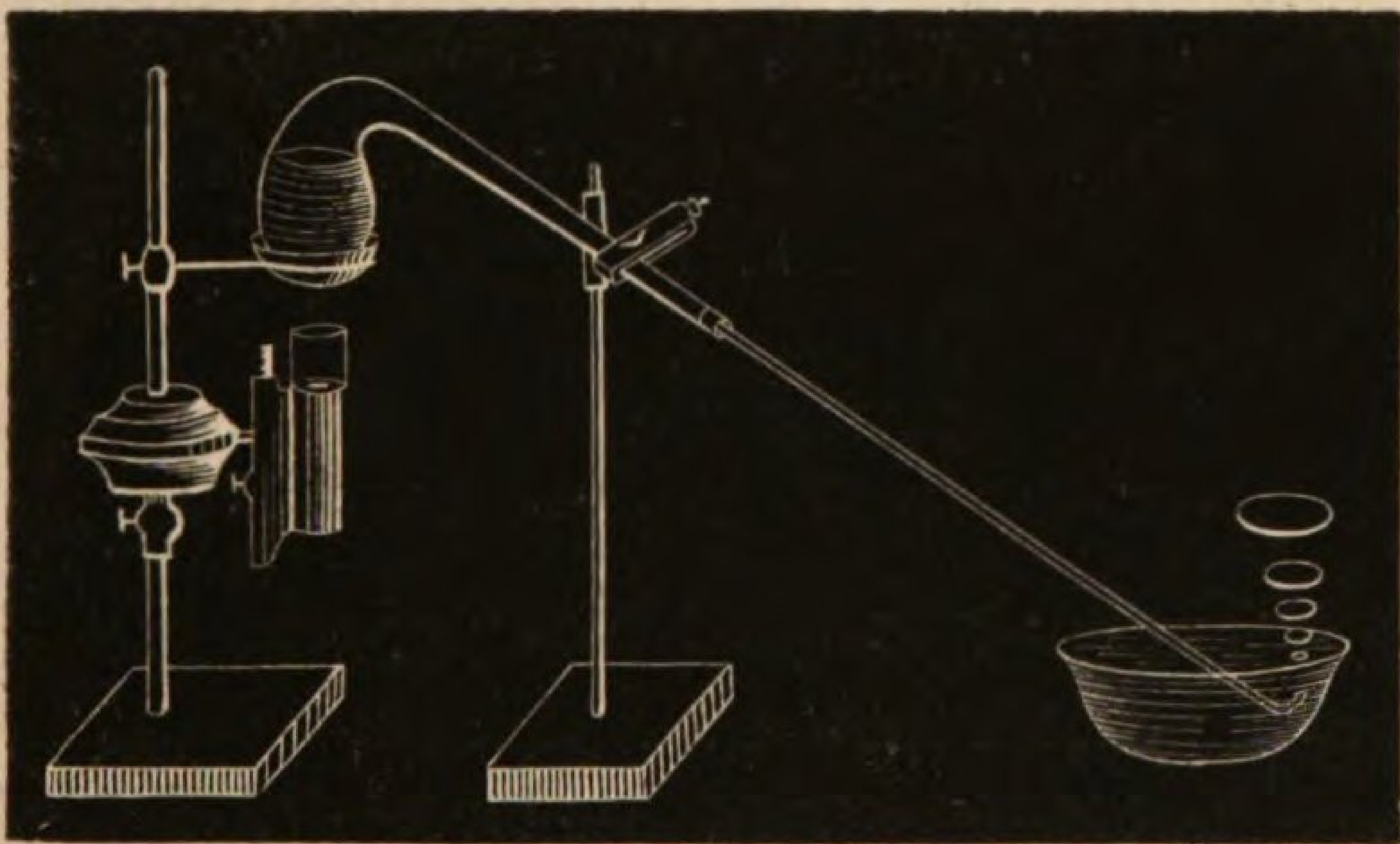
Phosphorwasserstoff. PH_3

Das Phosphorwasserstoffgas erscheint als farbloses Gas, von widerlichem Geruch und 1,185 spec. Gewichte. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. Es kann das Brennen und Athmen nicht unterhalten, brennt aber selbst beim Entzünden. Es wird durch viele Metalle zersetzt; während sich Phosphormetalle bilden, entweicht Wasserstoff. Gold- und Silberlösungen fällt es metallisch. Das Phosphorwasserstoffgas hat die merkwürdige Eigenschaft, daß es, nach gewissen Methoden bereitet, sich an der Luft von selbst entzündet, während unter anderen Umständen dargestelltes, diese Eigenschaft nicht zeigt. Thénard wies aber nach, daß das Gas an und für sich nicht entzündlich sei, sondern diese Eigenschaft erst dann erhalte, wenn

demselben die geringste Menge des Phosphorwasserstoffes H_2P beigemengt sei.

Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas stellt man dar, wenn man Phosphor mit Kalk oder Kali und Wasser erhitzt; es bildet sich unterphosphorigsaures Salz, während das Gas entweicht. Zum Entwickeln bedient man sich des beistehend verzeichneten Apparates (Fig. 64). Es ist zweckmäßig, die Retorte so Darstellung des selbstentzündlichen Gases.

Fig. 64.



viel wie möglich mit Kalilauge, in der sich ein Stückchen Phosphor befindet, anzufüllen und sehr vorsichtig zu erhitzen. So wie die sich entwickelnden Gasblasen an die atmosphärische Luft kommen, entzünden sie sich und hinterlassen einen schönen weißen Ring von Rauch, der allmälig in die Höhe steigt.

Fig. 65.



Dieser Versuch läßt sich im Kleinen einfach ausführen, wenn man in ein Glas mit Wasser ein Stückchen Phosphorcalcium wirft. Sogleich entwickeln sich Gasblasen, die sich entzünden (Fig. 65).

Das nichtentzündliche Phosphorwasserstoffgas erhält man, wenn man unterphosphorigsaure oder phosphorigsaure Salze in ihrer wässrigen Lösung bis zum Sieden erhitzt.

Irrlichter. Die sogenannten Irrlichter oder Irrwische, welche an Orten, wo sich faulende thierische oder vegetabilische Körper befinden, entstehen und des Nachts den friedlichen Wanderer erschrecken und in Sümpfe verlocken sollen, sind durch die Bildung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases in der Natur öfters zu erklären versucht worden. Diese Irrlichter sind aber nichts als Hirngespinnste und noch von Niemandem beobachtet worden; die Sage von ihrer Existenz hat sich nur durch Tradition fortgepflanzt.

Die übrigen Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Stickstoff, Schwefel u. s. w. bieten kein besonderes Interesse dar.

Arsenik (As).

(Aequivalent = 75; spec. Gewicht = 5,7.)

Arsenik. Vorkommen des Arseniks. Das Arsenik findet sich in der Natur entweder gediegen oder mit Schwefel, Metallen und Schwefelmetallen verbunden; die Oxydationsstufen des Arseniks kommen dagegen in der Natur sehr selten vor.

Eigenschaften des Arseniks. Lange Zeit zählte man das Arsenik zu der Klasse der Metalle, weil es im gediegenen Zustande metallischen Glanz besitzt. Seinen übrigen Eigenschaften nach muß es aber zu der Klasse der Nichtmetalle gerechnet werden, da es sich dem Stickstoff und Phosphor nähert. Es bildet keine basischen Oxyde, sondern nur Säuren.

Das Arsenik ist ein fester, krystallinischer Körper von stahlgrauer, glänzender Farbe, die aber an der Luft leicht matt wird, indem sich Oxyd bildet. Diese Oxydschicht läßt sich durch etwas Chlorwasser wegnehmen. Schön metallglänzend kann man das Arsenik erhalten, wenn man es in einem Gefäße mit unterchlorigsaurem Natron (Eau de Javelle) aufbewahrt. In der Kälte ist das Arsenik geruchlos, beim Erhitzen verbreitet es aber einen sehr characteristischen Knoblauchgeruch. Es ist spröde und in Wasser nicht

löslich. In einem verschlossenen Gefäße erhitzt, beginnt es bei + 180° sich zu verflüchtigen, ohne zu schmelzen; vollständig sublimirt es erst bei ungefähr 700°. Durch verstärkten Druck hat man das Arsenik geschmolzen erhalten; der Schmelzpunkt ist nicht weit vom Sublimationspunkte entfernt. Beim Erhitzen im Sauerstoffgase entzündet es sich und verbrennt mit blauer Flamme zu arseniger Säure. Es verbindet sich mit Metallen zu Arsenikmetallen, die gewöhnlich sehr spröde sind. Schwefelsäure verwandelt es in der Kälte in arsenige Säure; Salpetersäure in Arseniksäure. Das Arsenik ist im gediegenen Zustande nicht giftig, seine giftigen Eigenschaften erlangt es erst durch Oxydation.

Rein erhält man das Arsenik, wenn man arsenige Säure oder weißen Arsenik ($As\,O_3$) mittelst Kohle reducirt; es bildet sich Kohlenoxydgas, das gasförmig entweicht, während Arsenik sublimirt. Darstellung des Arseniks.

$$As\,O_3 + 3\,C = 3\,CO + As.$$

Im Großen stellt man das Arsenik durch Sublimation des in der Natur vorkommenden gediegenen Arseniks dar, es erscheint dann im Handel als schwarzgraue metallglänzende Krystallkrusten und führt den Namen Fliegenstein oder Kobalt (Scherbenkobalt). Fliegenstein oder Kobalt.

Das reine Arsenik wird nur sehr selten angewendet, man benutzt es bei der Fabrikation von Schrot und von Weißfeuer. Anwendung.

Das Arsenik kann sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen verbinden. Oxydationsstufen des Arseniks.

Diese Verbindungen sind das Suboxyd, dessen Zusammensetzung nicht bekannt ist, die arsenige Säure $As\,O_3$ und die Arseniksäure $As\,O_5$.

Das Arseniksuboxyd ist ein schwarzes Pulver, das man erhält, wenn man feingepulvertes Arsenik unter eine feuchte Glocke bringt und die Luft unter derselben von Zeit zu Zeit erneuert. Arseniksuboxyd.

Beim Erhitzen oder beim Uebergießen mit Säure zerfällt es in Arsenik und arsenige Säure. Einige Chemiker halten das Arseniksuboxyd für keine besondere Oxydationsstufe, sondern für ein Gemenge von arseniger Säure mit Arsenik.

Arsenige Säure. AsO_3.

Die arsenige Säure, auch weißer Arsenik, Hüttenrauch, Giftmehl, Rattenpulver genannt, kommt in der Natur nur sehr selten als Arsenikblüthe vor.

Eigenschaften der arsenigen Säure.

Sie erscheint in zwei verschiedenen Zuständen. Frisch sublimirt bildet sie eine farblose, glasähnliche Masse von muschlichem Bruche und 3,7 specifischem Gewichte. An der Luft geht diese glasähnliche Säure in eine feste, weiße, undurchsichtige porcellanartige Masse über, von 3,63 spec. Gewichte. Der Geschmack ist scharf und metallisch. Beim Behandeln mit siedendem Wasser löst sich die glasige Säure in weit geringerem Verhältnisse als die porcellanartige. Die Lösung der glasigen Säure röthet blaues Lakmuspapier, die Lösung der porcellanartigen hingegen bläuet rothes Lakmuspapier. In Salzsäure löst sich die arsenige Säure sehr leicht auf, aus der gesättigten Lösung scheidet sich die arsenige Säure krystallinisch aus, im Dunkeln ist hierbei Lichtentwickelung zu bemerken. Die arsenige Säure wird zuweilen beim Rösten arsenikhaltiger Erze in Prismen gewonnen, die durch Sublimiren in Octaeder übergehen. Die arsenige Säure ist demnach trimorph (prismatisch, octaedrisch und amorph). Beim Erhitzen läßt sich die arsenige Säure sublimiren; das Sublimat erscheint als weißes Pulver, das bei starkem Erhitzen zu der glasartigen arsenigen Säure schmilzt. Mit Kohle zusammengebracht, wird sie sehr leicht zu Arsenik reducirt.

Darstellung der arsenigen Säure.

Man stellt sie im Großen auf den Gifthütten dar, indem man die arsenikhaltigen Erze (Kobaltspeiß) in eigenthümlichen Flammenöfen röstet, die mit Condensationsräumen in Verbindung stehen. Die entstandene arsenige Säure setzt sich in diesen Räumen als weißes Pulver ab, das häufig zu einer glasigen Masse schmilzt.

Die arsenige Säure verbindet sich mit den Basen zu arsenigsauren Salzen, die, ausgenommen das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz, in Wasser unlöslich sind. In diesen Verbindungen läßt sich die arsenige Säure dadurch nachweisen und von der Arseniksäure unterscheiden, daß die Lösung derselben mit etwas Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff versetzt, sogleich einen gelben Niederschlag von Schwefelarsenik ($As\,S_3$) giebt, der sich in Schwefelammonium leicht wieder auflöst. Mit salpetersaurem Silberoxyd geben die Lösungen der arsenigsauren Salze einen gelben Niederschlag; mit Kupfervitriollösung einen zeisiggrünen; auf der Kohle erhitzt aber, wie alle Sauerstoffverbindungen des Arseniks, den Knoblauchgeruch. Verbindungen und Erkennung der arsenigen Säure.

Man wendet die arsenige Säure zur Darstellung von Farben, in der Kattundruckerei und in der Glasfabrikation, sowie als Gift gegen schädliche Thiere, in der Medicin und als Conservationsmittel an. Anwendung der arsenigen Säure.

Die arsenige Säure ist eins der tödtlichsten Gifte. Bei einer Vergiftung mit derselben wendet man unmittelbar darauf Eisenoxydhydrat (Ferrum oxydatum hydricum) an, das man eßlöffelweise verschlucken läßt. Die ausgezeichnete Wirkung des Eisenoxydhydrates als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen beruht darauf, daß sich eine ganz unlösliche Verbindung, das arsenigsaure Eisenoxyd bildet. Gegenmittel gegen Arsenikvergiftung.

Die Arseniksäure kommt in der Natur gebunden an Kalk als Pharmakolith, an Kobaltoxyd als Kobaltblüthe, an Nickeloxyd als Nickelocker u. s. w. vor. Arseniksäure. $As\,O_5$.

Sie ist weiß, ätzend und röthet stark Lakmuspapier. An der Luft ist sie zerfließlich und löst sich demnach leicht in Wasser auf; dampft man die Lösung bis zu einem gewissen Punkte ab, so scheiden sich große Krystalle von Arseniksäurehydrat ab. Beim Erhitzen schmilzt sie und ist dann in Wasser schwerer löslich. In der Rothglühhitze zersetzt sie sich in arsenige Säure und in Sauerstoff. Eigenschaften der Arseniksäure.

Darstellung der Arseniksäure.

Man stellt die Arseniksäure dar, indem man einen Theil gepulverte arsenige Säure mit vier Theilen concentrirter Salpetersäure und zwei Theilen Salzsäure in der Hitze behandelt, die Lösung bis zur Syrupsconsistenz abdampft und dann in einer Porcellanschale völlig austrocknet. Der Vorgang hierbei ist folgender. Die Salzsäure dient dazu, die arsenige Säure aufzulösen, letztere wirkt heftig auf die Salpetersäure ein, entzieht ihr Sauerstoff und verwandelt sich in Arseniksäure, während Stickstoffoxyd, salpetrige Säure und unzersetzte Salpetersäure entweichen.

Verbindungen und Erkennung der Arseniksäure.

Die Arseniksäure bildet mit den Basen die arseniksauren Salze, welche mit den phosphorsauren Salzen dieselbe Analogie zeigen, wie die arsenigsauren mit den phosphorigsauren. Arseniksäure ist nämlich mit der Phosphorsäure, arsenige Säure mit der phosphorigen Säure isomorph. Ausgenommen die Salze der Alkalien sind sie in Wasser sämmtlich unlöslich.

Die Arseniksäure unterscheidet sich in ihren Verbindungen von denen der arsenigen Säure, daß ihre Lösungen durch schwefelsaures Kupferoxyd blauweiß, durch salpetersaures Silberoxyd chocoladenfarbig, und durch Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Salzsäure nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit gelb gefällt werden.

Anwendung der Arseniksäure.

Die Arseniksäure wird in Gestalt von arseniksauren Salzen in der Kattundruckerei angewendet.

Schwefelungsstufen des Arseniks.

Das Arsenik verbindet sich mit dem Schwefel in fünf Verhältnissen, von denen die hauptsächlichsten sind:
das Arseniksulfür, Realgar oder rothe Schwefelarsenik $As\,S$;
das Arseniksulfid, Operment oder gelbe Schwefelarsenik $As\,S_3$;
und das Arsenikpersulfid $As\,S_5$.

Realgar. $As\,S$.

Das Realgar, Arseniksulfür oder rothe Schwefelarsenik erscheint als eine rothe, geruch- und geschmacklose Masse, die meistens ein schlackenartiges Ansehen hat, aber auch krystallisirt erhalten werden kann. An der Luft erhitzt, verbrennt sie zu schwefliger Säure und arseniger Säure ($As\,S + 5\,O = As\,O_3 + SO_2$).

Das Realgar kommt schon in der Natur krystallisirt in großer Menge vor. Künstlich erhält man es, wenn man gleiche Gewichtstheile Schwefel und Arsenik zusammenschmilzt. Es bildet dann eine durchscheinende, rubinrothe Masse, die unverändert sublimirt werden kann. Zuweilen stellt man es durch Sublimation eines Gemenges von arseniger Säure mit Schwefel dar, das auf diese Weise erhaltene Realgar enthält aber oft große Menge arseniger Säure. Das Realgar verhält sich wie alle folgenden Schweflungsstufen als Sulfosäure und löst sich in Schwefelalkalien leicht auf. Es wird in der Feuerwerkerei zur Bereitung des weißen Feuers benutzt; zu diesem Zwecke mengt man 2 Th. Realgar mit 7 Th. Schwefelblumen und 24 Th. Salpeter. Weißes Feuer.

Das Operment, Auripigment, Arseniksulfid oder gelbe Schwefelarsenik entspricht in seiner Zusammensetzung der arsenigen Säure ($As O_3$); es bildet eine feste, grünlichgelbe, geruch- und geschmacklose Masse, die in schiefen Prismen krystallisirt erhalten werden kann. Bei nicht zu hoher Wärme schmilzt es und sublimirt zu einer gelben, glasigen Masse. Beim Erhitzen an der atmosphärischen Luft zeigt es dasselbe Verhalten wie die vorhergehende Schweflungsstufe; gegen Schwefelbasen verhält es sich ebenfalls als Sulfosäure, nur wirkt es als Säure kräftiger, als das Realgar. In der Natur findet es sich in großer Menge. Künstlich stellt man das Operment dar, wenn man durch eine Auflösung von arseniger Säure in Schwefelwasserstoff einen Strom Schwefelwasserstoffgas leitet, Operment $As S_3$.

$$(As O_3 + Cl H) + 3 S H = As S_3 + (Cl H + 3 HO)$$

oder Schwefelleberlösung mit arsenigsaurem Kali mischt und durch Salzsäure fällt, wodurch Chlorkalium, Wasser und Operment entsteht, das in gelben Flocken ausgeschieden wird. Im Großen stellt man es meistens durch Erhitzen von arseniger Säure mit kohlensaurem Kali und Schwefel dar; es entsteht dadurch ein Sulfosalz ($As S_3 + Na S$), das durch Schwefelsäure oder Salzsäure

zersetzt wird. Beim Zersetzen mit Schwefelsäure ist der Vorgang folgender: das Hydratwasser der Schwefelsäure zersetzt sich, es bildet sich, indem zu gleicher Zeit das Schwefelnatrium (Na S) zerlegt wird, Schwefelwasserstoff, der gasförmig entweicht und Natriumoxyd oder Natron, das sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsauren Natron vereinigt, während Operment gefällt wird, denn

$$As\,S_3, Na\,S + SO_3, HO = SH + Na\,O, SO_3 + As\,S_3.$$

Das Operment wird hauptsächlich als Malerfarbe benutzt.

Arsenikpersulfid. $As\,S_5$. Das Arsenikpersulfid ist die der Arseniksäure entsprechende Schweflungsstufe. Es erscheint als blaßgelbes Pulver, das sich schmelzen läßt. Nach dem Erkalten ist die geschmolzene Masse amorph und gelbroth. Man erhält diese Verbindung, wenn man durch eine siedende Lösung von Arseniksäure, zu der man Salzsäure gesetzt hat, Schwefelwasserstoffgas leitet.

$$As\,O_5 + 5\,SH = As\,S_5 + 5\,HO.$$

Verfährt man in der Kälte, so wird durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Arseniksäure, letztere zum Theil zu arseniger Säure reducirt, und man erhält dann Operment mit Schwefel gemischt; denn wenn Schwefelwasserstoff (SH) auf Arseniksäure ($As\,O_5$) einwirkt, so bilden sich Wasser und arsenige Säure, während sich der Schwefel des Schwefelwasserstoffs als gelbes Pulver ausscheidet.

$$As\,O_5 + 2\,SH = As\,O_3 + 2\,HO + 2\,S.$$

Wirkt nun auf letztere Verbindung noch mehr Schwefelwasserstoff ein, so erhält man:

$$(As\,O_3 + 2\,HO + 2\,S) + 3\,SH = (As\,S_3 + 2\,S) + 5\,HO.$$

Verbindungen des Arseniks mit Wasserstoff.

Arsenikwasserstoff. $As\,H_3$. Das Arsenik verbindet sich mit dem Wasserstoff in zwei Verhältnissen, von denen jedoch nur die aus einem Aequi-

valent Arsenik und drei Aequivalenten Wasserstoff bestehende Verbindung zu erwähnen ist. Sie erscheint als farbloses, coercibles Gas, von stinkendem, widrigem Geruche, dessen specifisches Gewicht 2,69 beträgt. Es muß bei der Bereitung desselben sorgfältig vermieden werden, dieses Gas einzuathmen, da schon einige Gasblasen tödtlich wirken können. Man stellt es dar, wenn man eine aus Arsenik und Zink bestehende Mischung ($As\,Zn_3$) mit concentrirter Salzsäure übergießt; es bildet sich Zinkchlorür, während Arsenikwasserstoff gasförmig entweicht, denn:

$$As\,Zn_3 + 3\,Cl\,H = 3\,Zn\,Cl + As\,H_3.$$

Dieses Gas läßt sich anzünden und verbrennt mit weißblauer Flamme zu Wasser und arseniger Säure. Leitet man es durch eine glühende Röhre, so setzt sich das Arsenik als Element ab und es bleibt nur Wasserstoff zurück.

Wir werden auf dieses Gas sogleich wieder zurückkommen.

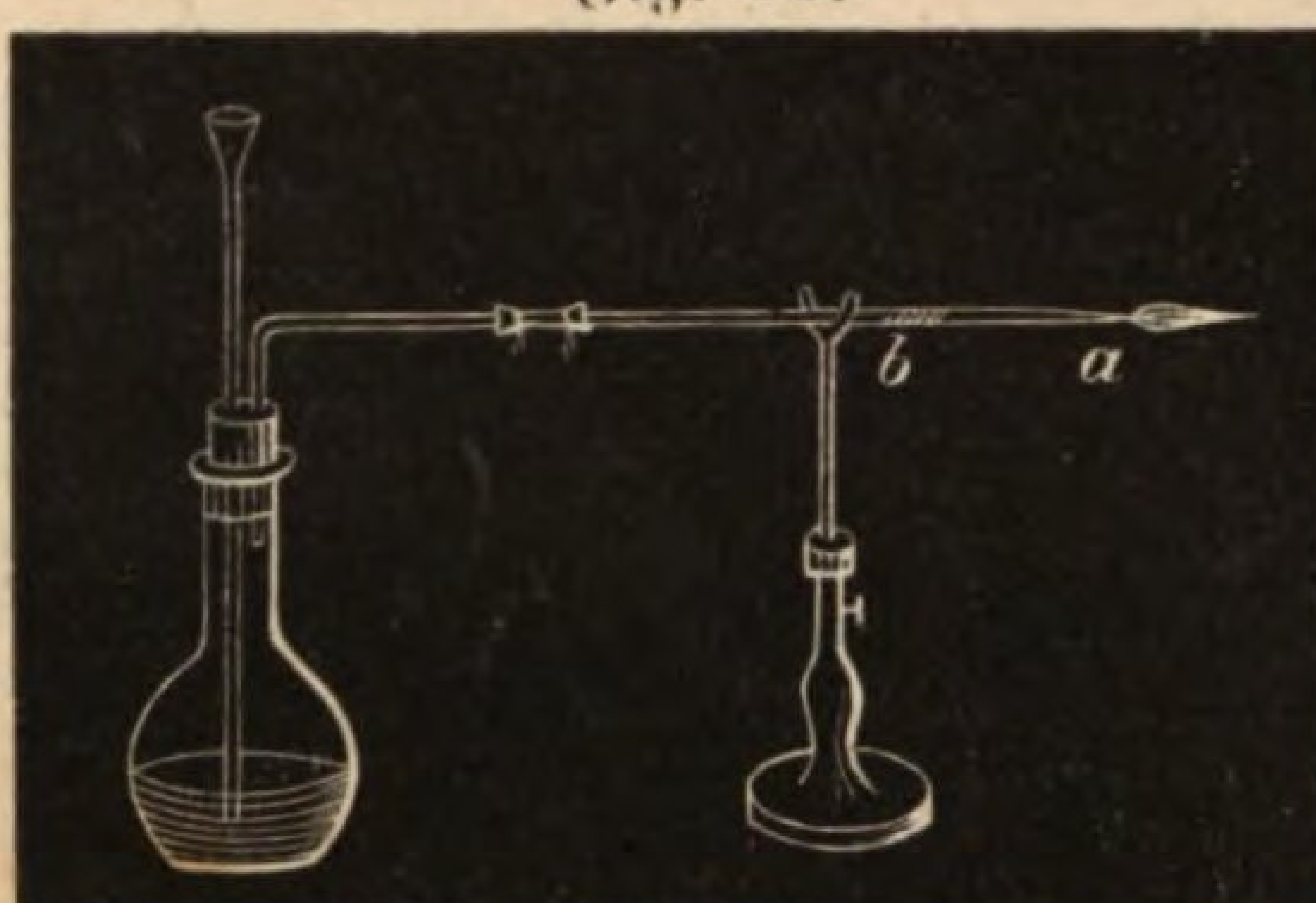
Ausmittelung des Arseniks.

Die Ausmittelung des Arseniks wird oft Gegenstand der gerichtlichen Untersuchung; es wird deßhalb von Interesse sein, das Wesentlichste der Kriterien einer solchen kennen zu lernen. Wenn irgend ein Leichnam auf Arsenik untersucht werden soll, so werden der Magen und die Eingeweide, der Harn und die Excremente Gegenstand der Untersuchung. Zu diesem Zwecke werden dieselben wiederholt mit concentrirter Salpetersäure behandelt und erhitzt, bis alle organische Substanz zerstört und die Arsenikverbindung durch die Salpetersäure entweder in arsenige Säure oder Arseniksäure verwandelt worden ist. Die vom Fette und allen übrigen organischen Substanzen befreite Masse wird mit Wasser behandelt, zu dem etwas Kali gesetzt worden ist. Die filtrirte Lösung wird auf Arsenik ge- Ausmittelung des Arseniks.

prüft, indem man zu derselben Kalkwasser setzt; entsteht ein weißer Niederschlag, so wird derselbe abfiltrirt, getrocknet und auf einer Kohle vor dem Löthrohr erhitzt; war Arsenik vorhanden, so giebt sich dasselbe durch den Knoblauchgeruch kund. Schwefelwasserstoffgas, salpetersaures Silberoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd können dazu dienen, die Gegenwart des Arseniks zu bestätigen. Sollte indeß die Quantität des Arsenik so gering sein, daß sie durch die genannten Reagentien nicht oder nur undeutlich nachgewiesen werden könnte, so bedient man sich hierzu des von

Marsh's Apparat.

Fig. 66.



Marsh construirten Apparates, der sich darauf gründet, daß Arsenikwasserstoffgas mit Wasserstoffgas gemengt, beim Verbrennen Arsenik und Wasser giebt. Will man irgend eine Substanz mit diesem Apparat auf Arsenik prüfen, so bringt man in einen Wasserstoffentwickelungsapparat (Fig. 66), in welchem Wasserstoff aus arsenikfreiem Zink, Wasser und arsenikfreier Schwefelsäure entwickelt wird, eine Auflösung der verdächtigen Substanz, welche durch vorherige geeignete Behandlung das etwa vorhandene Arsenik als Sauerstoffverbindung anhalten muß, zündet, wenn der Apparat einige Zeit lang Gas entwickelt hat, das Gas an der Spitze des Rohres a an, und hält vor die Flamme ein Stück Porcellan, so daß die Flamme an dasselbe anschlägt. Ist die geringste Spur von Arsenik vorhanden, so bilden sich an dem Porcellan schwarze, metallglänzende Flecken von Arsenik.

Der Vorgang hierbei ist folgender. Bringt man in einen Wasserstoffentwickelungsapparat eine Sauerstoffverbindung des Arseniks, z. B. arsenige Säure, so bildet sich Wasser und das

freigewordene Arsenik verbindet sich mit freiem Wasserstoff zu Arsenikwasserstoff, denn:

$$AsO_3 + 6H = AsH_3 + 3HO.$$

Zündet man Arsenikwasserstoffgas an, so verbrennt dasselbe zu arseniger Säure und Wasser, dasselbe findet auch hier statt und es würde sich an dem Porcellanstücke arsenige Säure absetzen, wenn nicht durch den freien Wasserstoff, der mit dem Arsenikwasserstoff gemengt ist, die arsenige Säure zu Arsenik reducirt würde. Wenn man, anstatt das Gas anzuzünden, die Stelle b des Gasleitungsrohres erhitzt, so wird das Arsenikwasserstoffgas zersetzt und es setzt sich an der erhitzten Stelle das Arsenik als spiegelnder, metallglänzender Ueberzug ab.

Eine andere, ebenfalls sehr empfindliche Probe auf arsenige Säure, besteht darin, die Lösung mit essigsaurem Kali abzudampfen und die trockne Masse in einem Probirglase zu erhitzen. Ist die geringste Menge von Arsenik vorhanden, so entwickelt sich ein durchdringender, höchst widerlicher Geruch, der dem verfaulter Fische nicht unähnlich ist. Dieser Geruch rührt von einer Verbindung her, die den Namen Kakodyloxyd oder Alkarsin, früher Cadet's rauchende Flüssigkeit, führt. Dieses Kakodyloxyd hat beiläufig bemerkt die Formel: $C_4H_6\,AsO$. In dem organischen Theile dieses Werkchens wird dieser Körper näher betrachtet werden. Kakodyloxyd-probe.

Bor (B).

(Aequivalent 10,9; spec. Gew. 2.)

Das Bor oder das Boron findet sich in der Natur nie rein, sondern immer mit Sauerstoff verbunden als Borsäure im Sassolin, Tinkal, Boracit, Datholith und Botriolith vor. Vorkommen.

Das Bor erscheint als grünbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich im Wasser nicht löst, aber dasselbe in der Eigenschaften.

Hitze zersetzt und sich zu Borsäure oxydirt; es ist unschmelzbar und verbrennt in Sauerstoff nur unvollständig zu Borsäure. Durch Salpetersäure wird es ebenfalls in diese Säure verwandelt.

Darstellung des Bors. Man erhält das Bor durch Zersetzen der Borsäure mittelst Kalium ($BO_3 + 3K = B + 3KO$) oder des Fluorborkaliums durch Kalium; es bildet sich hierbei Fluorkalium, das mit Wasser entfernt werden kann, während das Bor zurückbleibt, denn:

$$KFl,BFl_3 + 3K = 4KFl + B.$$

Sauerstoffverbindungen des Bors.

Borsäure. BO_3. Man kennt nur eine Oxydationsstufe des Bors die **Borsäure**, deren Vorkommen in der Natur schon angegeben worden ist. Sie ist weiß, geruchlos und gewöhnlich in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt, die sich sanft anfühlen. In der Wärme schmilzt sie zu einem farblosen, durchsichtigen Glase. Sie ist nur bei den höchsten Temperaturen, die wir hervorbringen können, flüchtig. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heißem sehr leicht löslich; aus der heißgesättigten Lösung setzt sie sich beim Erkalten wieder in Schuppen ab. Die krystallisirte Säure ist ein Hydrat, zusammengesetzt $BO_3 + 3HO$. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung findet das eigenthümliche statt, daß die außerdem durch die Hitze nicht zu verflüchtigende Säure, mit den Wasserdämpfen zum Theil fortgerissen wird. Die wässerige Lösung färbt Lakmuspapier blau, die Lösung in Weingeist Curcumapapier braun. Beim Entzünden brennt die Letztere mit grüner Flamme. Diese Färbung der Flamme giebt uns ein Mittel, die Borsäure in Verbindungen nachzuweisen; man braucht nur die feingepulverte Substanz mit etwas concentrirter Schwefelsäure zu befeuchten, um die Borsäure frei zu machen, Alkohol darauf zu gießen und anzuzünden.

(Eigenschaften der Borsäure.)

Darstellung der künstlichen Säure. Künstlich erhält man die Borsäure, indem man dieselbe aus

einer ihrer Verbindungen, dem borsauren Natron oder Borax abscheidet. Zu diesem Behufe löst man 1 Th. Borax in 4 Th. siedendem Wasser und setzt $1/_3$ Th. Schwefelsäure oder besser $1/_2$ Th. Salzsäure hinzu. Es bildet sich hierbei entweder schwefelsaures Natron oder Chlornatrium und die Borsäure scheidet sich in Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Gewinnung der natürlichen Säure.

Wie man früher alle Borsäure nur durch Zersetzen des Borax erhielt, ist das Verfahren jetzt ein umgekehrtes und eine große Menge des jährlich verbrauchten Borax stellt man aus der natürlichen vorkommenden Borsäure und dem kohlensauren Natron dar. Die natürliche Borsäure findet sich ziemlich rein in dem Mineral Sassolin und in den sogenannten Suffioni Toscanas. Die Borsäure hat, wie schon erwähnt wurde, die Eigenschaft, von Wasserdämpfen mit verflüchtigt zu werden; in vulkanischen Gegenden steigen aus Spalten im Boden Strahlen von Dämpfen hervor, die aus Wasserdämpfen und Borsäure bestehen; man nennnt diese Dämpfe Suffioni. Indem man diese Dämpfe in Teiche (Lagunen) leitet, erhält man Lösungen von Borsäure, die auf zweckmäßigem Wege durch die Hitze der Suffioni bis zu einem gewissen Grad abgedampft werden. Die sich ausscheidende Borsäure ist schmutziggrau, in Folge anhängender organischer Substanzen; von diesen wird sie durch Schmelzen und von andern mineralischen Bestandtheilen durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Anwendung.

Die Borsäure dient als Arzneimittel, so wie als Schmelzmittel (Fluß).

Verbindungen der Borsäure.

Die Borsäure verbindet sich mit den Basen zu den borsauren Salzen oder Boraten. Obgleich die Borsäure in der Lösung nur sehr wenig Verwandtschaft zu den Basen zeigt, treibt sie doch beim Erhitzen, ihrer Feuerbeständigkeit wegen, die stärksten Basen aus. Die borsauren Salze sind im Allgemeinen unlöslich, ausgenommen die Salze der Alkalien. In der Hitze schmelzen sie meistens zu einem Glase.

Fernere Verbindungen des Bors.

Fernere Verbindungen des Bors.

Das Bor kann sich mit Chlor und Fluor zu Verbindungen vereinigen, die der Borsäure analog zusammengesetzt sind, BCl_3 und BFl_3.

Fluorbor. BFl_3.

Das Fluorbor erhält man, wenn man Flußspath mit geschmolzener Borsäure erhitzt. Es wird ein Theil der Borsäure zersetzt, indem sich das Bor mit dem Fluor verbindet, während der Sauerstoff an das Calcium tritt, das sich mit der unzersetzt gebliebenen Borsäure zu borsaurem Kalk vereinigt, denn:

$$2\,BO_3 + 3\,CaFl = BrFl_3 + (BO_3 + 3\,CaO).$$

Borfluorwasserstoffsäure. $BFl_3 + FlH$.

Das Fluorbor ist ein farbloses, erstickendes Gas, das mit Wasser zum Theil zerlegt wird und Borfluorwasserstoffsäure bildet, während Borsäure sich abscheidet; denn:

$$4\,BFl_3 + 3\,HO = 3\,(HF + BFl_3) + BO_3.$$

Silicium (Si).

(Aequivalent = 22,2; spec. Gew. 2.)

Silicium.

Das Silicium oder der Kiesel kommt in der Natur nie rein, sondern mit Sauerstoff verbunden als Kieselsäure oder Kieselerde sehr häufig vor.

Vorkommen.

Darstellung.

Das Silicium hat für sich sowohl als auch in Verbindungen die größte Aehnlichkeit mit dem Bor und in gewisser Beziehung auch mit dem Kohlenstoff.

Um es rein darzustellen, kann man entweder Kieselsäure mit Kalium erhitzen, wo sich Silicium aus einem Theil der Kieselsäure bildet, während der andere Theil sich mit dem entstandenen Kali zu kieselsaurem Kali verbindet;

$$\underbrace{2\,SiO_3}_{\text{Kieselsäure}} + 3\,K = \underbrace{(SiO_3 + 3\,KO)}_{\text{kieselsaures Kali}} + Si$$

oder besser noch, indem man Fluorsiliciumkalium (Kieselfluorka-

lium) mit Kalium behandelt und das entstandene Fluorkalium mit Wasser auswäscht, es bleibt hierbei das Silicium zurück.

$$(3\,KFl + 2\,SiFl_3) + 6\,K = 9\,KFl + 2\,Si.$$

Das Silicium bildet ein braunes, dem Bor ähnliches Pulver, das in verschlossenen Gefäßen nicht geschmolzen werden kann. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es zu Kieselsäure. Eigenschaften des Siliciums.

Sauerstoffverbindung des Siliciums.

Das Silicium verbindet sich nur in einem Verhältnisse zu der Kieselsäure oder Kieselerde, aus einem Aequivalent Silicium und drei Aequivalenten Sauerstoff bestehend, welche zu den verbreitesten Körpern auf der Erdoberfläche gehört. Sie findet sich entweder rein als Quarz, in sechsseitigen Prismen krystallisirt als Bergkrystall, sowie mit Thonerde, Talkerde, Kali, Natron u. s. w. verbunden in vielen Mineralien und Gebirgsarten. Unter den Mineralien sind anzuführen: Der Feldspath, aus kieselsaurer Thonerde und kieselsaurem Kali bestehend; der Meerschaum und der Asbest, kieselsaure Talkerdeverbindungen. Von den Gebirgsarten der Granit und der Thonschiefer; alle Gebirgsarten überhaupt, in denen nicht wesentlich Kalk vorkommt, bestehen zum größten Theil aus Kieselerde. Im Pflanzenreiche findet sich die Kieselerde besonders in den Halmen der Gräser, im Schachtelhalme, in dem Bambusrohr; im Thierreiche, als Hauptbestandtheil der Haare, Federn, auch bildet sie die Panzer der Infusionsthierchen. Kieselsäure oder Kieselerde. $Si\,O_3$.

Die reine Kieselerde erscheint entweder krystallisirt (Bergkrystall) oder amorph (Opal, Feuerstein). Künstlich dargestellt erscheint sie als körniges, weißes Pulver, das sich rauh anfühlt, ohne Geruch und Geschmack ist und nur durch die höchsten Hitzegrade, wie wir dieselben im Deflagrator hervorbringen können, zu einem farblosen, durchsichtigen Glase schmelzbar. In Wasser löst Eigenschaften der Kieselsäure.

sie sich nicht auf, läßt sich aber in geringer Menge mit Wasserdämpfen verflüchtigen. In Säuren ist sie unlöslich; in ätzender Kali- oder Natronlösung oder durch Zusammenschmelzen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien löst sie sich auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren als Gallerte, Kieselgallerte gefällt, die wenn sie getrocknet worden ist, eine in Säuren lösliche Modification der Kieselerde darstellt. Wenn sie geglüht wird, verhält sie sich in Säuren als unlöslich. Die Kieselsäure ist auf nassem Wege eine der schwächsten Säure, ihrer Feuerbeständigkeit wegen treibt sie aber in der Glühhitze die stärksten Säuren aus.

Darstellung der Kieselsäure. Die künstliche Kieselerde wird aus den natürlich vorkommenden kieselsauren Verbindungen so dargestellt, daß man dieselben im fein gepulverten Zustande mit überschüssigem kohlensauren Kali zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse in Salzsäure löst, zur Trockne abdampft und glüht. Nehmen wir z. B. Feldspath (kieselsaure Thonerde und kieselsaures Kali) und schmelzen denselben mit der 3—4fachen Menge kohlensaurem Natron zusammen, so haben wir nach dem Glühen eine Masse, die aus kieselsaurem Natron, kieselsaurem Kali, einer Verbindung der Thonerde mit Natron und überschüssigem kohlensauren Natron besteht, während ein Theil Kohlensäure während des Glühens entwichen ist. Behandeln wir nun diese Masse mit Salzsäure, so entweicht alle Kohlensäure und wir erhalten eine Auflösung Kieselerde in Salzsäure und außerdem alle übrigen Basen als Chlormetalle, denn:

$$NaO, SiO_3 + KO, SiO_3 + Al_2O_3, 3\,NaO + NaO, CO_2) + 11\,ClH$$
$$= (5\,NaCl + KCl + Al_2Cl_3) + (2\,SiO_3 + 2\,ClH) + 9\,HO.$$

Wird dieses Gemenge bis zu einem gewissen Grade abgedampft, so gesteht das Ganze nach dem Erkalten zu einer Gallerte; dampft man dieselbe weiter bis zur Trockne ab, glüht den Rückstand und behandelt die geglühte Masse mit Salzsäure, so lösen sich alle Basen als Chlormetalle auf und es bleibt unlösliche Kieselsäure zurück, die auf einem Filter gesammelt und

gewaschen wird. Die Kieselsäure wird ferner durch Zersetzen des Fluorsiliciums mit Wasser erhalten.

Verbindungen der Kieselsäure.

Die Kieselsäure bildet mit den Basen die kieselsauren Salze oder die Silicate, die sich, wie schon erwähnt wurde, in der Natur in der größten Menge finden. Man theilt die Silicate ein in eigentliche Silicate und Zeolithe. Die ersten bestehen aus einer Verbindung der Kieselsäure mit den Basen ohne Wasser, die zweiten aus derselben Verbindung mit Wasser. Sie lassen sich von einander leicht dadurch unterscheiden, daß die letzteren in einem trocknen Probirglase erhitzt, Wasser von sich geben und sich beim Behandeln mit Säuren zum Theil auflösen (aufschließen) während die ersteren in Säuren unlöslich sind und nur durch Behandeln mit kohlensauren Alkalien in der Glühhitze aufgelöst werden können. Die Silicate werden alle von der Fluorwasserstoffsäure zersetzt, indem sich Wasser und Kieselfluorwasserstoffsäure bildet; darauf beruht das Glasätzen, wie schon bei Gelegenheit des Fluors (s. Seite 133) erwähnt wurde. Die Silicate sind in Wasser unlöslich, ausgenommen die basischen Silicate der Alkalien, die in Wasser gelöst, das Wasserglas bilden, von dem bei dem Kali die Rede sein wird. Künstlich stellt man die Silicate durch Zusammenschmelzen von Quarz, Sand u. dgl. mit Metalloxyden dar und benutzt zur Darstellung von künstlichen Doppelsilicaten schon ein natürliches Silicat, den Thon, die Porcellanerde oder das Kaolin, welche Verbindungen sämmtlich aus kieselsaurer Thonerde bestehen und durch Verwittern des Feldspathes entstanden sind. Auf diese Weise erhält man durch Zusammenschmelzen dieser Verbindungen mit Kalk oder Alkalien das Porcellan, das Steingut, das Töpferzeug, Ziegel u. s. w., durch Zusammenschmelzen von Quarz mit Kali, Natron, Kalk u. s. w. das Glas, von welchen Verbindungen später ausführlich gesprochen werden wird.

Erkennung der Kieselsäure.

Die Kieselerde läßt sich in Substanz leicht durch die oben

angeführten Eigenschaften erkennen. In Mineralien weist man sie nach, daß man vor dem Löthrohr ein wenig des gepulverten Minerals mit einer Phosphorsalzperle zusammenschmilzt. Ist Kieselsäure vorhanden, so wird in der sonst klaren Perle die Kieselsäure als skelettartige Masse darin herumschwimmen.

Fernere Verbindungen des Siliciums.

Ebenso wie das Bor verbindet sich das Silicium mit dem Chlor und dem Fluor zu Körpern, welche durch ihre Zusammensetzung $SiCl_3$ und $SiFl_3$ der der Kieselsäure entsprechen.

Fluorsilicium. $SiFl_3$.

Das **Fluorsilicium** und der Fluorkiesel wird durch Erhitzen von Flußspathpulver und Glaspulver mit Schwefelsäure dargestellt. Das Glas besteht aus kieselsaurem Natron oder Kali; berücksichtigt man nur die Kieselsäure, so ist der Vorgang folgender: Die Schwefelsäure zersetzt den Flußspath in Fluor und Calcium, das Fluor wirkt auf die Kieselsäure, entzieht derselben das Silicium und entweicht mit demselben als Fluorsilicium ($SiFl_3$), das Calcium des Flußspaths verbindet sich mit dem Sauerstoff der Kieselsäure zu Kalk und dieser mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kalk, denn:

$$3\,CaFl + SiO_3 + 3\,SO_3 = 3\,(CaO + SO_3) + SiFl_3.$$

Kieselfluorwasserstoffsäure. $3\,HFl + 2\,SiFl_3$.

Das Fluorsilicium ist ein farbloses Gas, das sich mit Wasser zusammengebracht zersetzt. Es scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus und in dem Wasser bleibt **Kieselfluorwasserstoffsäure** oder **Kieselflußsäure** gelöst, denn:

$$3\,SiFl_3 + 3\,HO = (3\,FlH + 2\,SiFl_3) + SiO_3.$$

Die ausgeschiedene Kieselsäure wird durch Durchgießen getrennt. Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird durch viele Salze so zersetzt, daß das Metall des Salzes anstatt des Wasserstoffs in die Verbindung eintritt. Bringen wir z. B. Chlorbaryum mit dieser Säure zusammen, so bildet sich Kieselfluorbaryum und Salzsäure, denn:

$$\underbrace{(3\,FlH + 2\,SiFl_3)}_{\text{Kieselfluorwasserstoffsäure}} + 3\,ClBa = \underbrace{(3\,FlBa + 2\,SiFl_3)}_{\text{Kieselfluorbaryum}} + 3\,ClH.$$

Das Kieselfluorbaryum scheidet sich ab; dieses Verhalten der Säure zu Chlorbaryum dient dazu, den Baryt in Lösungen nachzuweisen.

Die Metalle.

Metalle.

Allgemeine Eigenschaften.

Die Metalle sind sämmtlich feste Körper, mit Ausnahme des Quecksilbers, das bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig erscheint; sie sind von verschiedener Farbe und undurchsichtig. Von der letzteren Eigenschaft ist ausgenommen das Titan und das Gold, das letztere läßt in dünnen Blättchen das Licht mit grüner Farbe durchfallen. Die Metalle zeigen in fester zusammenhängender Masse meistens einen eigenthümlichen Glanz, den Metallglanz. Das specifische Gewicht ist ein ganz verschiedenes; während dasselbe bei einigen Metallen weniger als das des Wassers beträgt, wie bei dem Kalium und Natrium, sind andere, wie das Platin, mehr als zwanzigmal schwerer als Wasser. Einige Metalle sind dehnbar d. h. sie können zu Drähten ausgezogen werden, andere hämmerbar, d. h. sie lassen sich durch den Hammer zu Blechen oder dünnen Blättchen ausschlagen, z. B. das Gold, Silber und das Platin, welche zu gleicher Zeit dehnbar und hämmerbar sind. Diese beiden Eigenschaften folgen jedoch nicht immer aus einander, denn wir haben z. B. das Blei, das hämmerbar, aber nur wenig streck- oder dehnbar, und umgekehrt das Eisen, das sehr dehnbar, aber nur wenig hämmerbar ist. Es giebt drei Metalle, die vom Magnete angezogen werden, es sind dies: Eisen, Nickel und Kobalt (aber nicht Chrom, wie man lange Zeit geglaubt hat). Die Metalle sind im Allgemeinen gute Leiter für Wärme und Electricität, ihr Leitungsvermögen ist aber ein sehr verschiedenes. Eine Eigenschaft, die besonders zum Unterschied eines Metalles

von einem Nichtmetalle dient, ist die, daß ein Metall als solches nicht aufgelöst werden kann; während wir Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff (im geschmolzenen Eisen) u. s. w. auflösen und aus der Lösung das Element wieder unverändert erhalten können, ist dies bei den Metallen nicht der Fall. Wir können z. B. Eisen in keiner Flüssigkeit auf die Weise lösen, daß dasselbe als metallisches Eisen darin aufgelöst wäre; stets müssen wir es mit andern Körpern verbinden und solche Verbindungen zu erhalten suchen, die sich in irgend einer Flüssigkeit lösen. Ein fernerer Unterschied, der schon bei der Einleitung zu den Nichtmetallen erwähnt wurde, liegt in der Eigenschaft der Metalle, sich nicht mit Wasserstoff verbinden zu können, obgleich dieser Unterschied kein allgemeiner ist, da wir Verbindungen von Körpern mit Wasserstoff kennen, die gewöhnlich zu den Metallen gezählt werden, wie von den Antimon und Tellur.

Einwirkung der Wärme auf die Metalle.

Jedes Metall wird durch hohe Temperatur flüssig. Dieser Satz ist allgemein; wenn es uns auch nicht gelang, alle Metalle zu schmelzen, so lag dies nur daran, daß es uns mit unsern Mitteln bis jetzt noch nicht gelungen ist, eine zur Schmelzung erforderliche Temperatur hervorzubringen. Die am leichtesten schmelzbaren Metalle sind das Kalium und Natrium, dann folgen Zinn, Wismuth und Cadmium. Die meisten Metalle können bei den höchsten Temperaturen verflüchtigt werden; diejenigen, welche sich schon bei niedrigerer Temperatur verflüchtigen sind das Quecksilber und das Zink. Einige Metalle krystallisiren beim Erkalten, diese Eigenschaft findet man besonders beim Wismuth sehr deutlich.

Einwirkung der Luft auf Metalle.

Im Allgemeinen wirkt der Sauerstoff der atmosphärischen Luft auf die Metalle nur dann, wenn zu gleicher Zeit Feuchtigkeit vorhanden ist; im trocknen Zustande wirkt die atmosphärische Luft nur bei sehr hoher Temperatur ein. Ausgenommen von dem eben angeführten sind Kalium und Natrium, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff an der Luft an sich ziehen

und Gold und Platin, die sich selbst bei der höchsten Temperatur nicht mit Sauerstoff verbinden können.

Gegen das Wasser verhalten sich die Metalle sehr verschieden, während einige derselben das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, sich oxydiren und Wasserstoff frei machen, findet dies bei andern nur in der Siedehitze und bei noch andern erst in der Rothglühhitze statt. Einige Metalle zersetzen das Wasser unter keiner Bedingung. Einwirkung des Wassers auf Metalle.

Die Metalle können sich mit den Metallen direct oder indirect verbinden, und Oxyde, Chlorüre, Sulfurete u. s. w. bilden, die wir sogleich nachher näher betrachten werden. Einwirkung der Metalloïde.

Die Metalle können sich ferner unter einander verbinden, die Verbindung geht ebenfalls in dem Verhältniß der Aequivalente vor sich. Schmilzt man z. B. 58,9 Loth Zinn mit 103,7 Loth Blei zusammen, so erhält man eine Metallverbindung, das aus einem Aequivalent Zinn und einem Aequivalent Blei besteht, und durch die Formel SnPb ausgedrückt werden kann. Schmilzt man aber 58,9 Loth Zinn zusammen mit 120 oder 150 Loth Blei, so bekommt man ebenfalls ein Metallgemisch, das aber ein Gemenge ist der Metallverbindung SnPb mit dem überschüssig zugesetzten Blei. Eine Verbindung oder ein Gemisch zweier oder mehrerer Metalle nennt man eine Legirung. Bildet Quecksilber einen Bestandtheil, so nennt man dieselbe Amalgam. Verbindungen der Metalle unter sich. Legirung und Amalgam.

Die meisten Säuren werden durch die Metalle zersetzt, besonders wenn die Temperatur erhöht ist; die Sauerstoffsäuren verlieren einen Theil ihres Sauerstoffs, der sich mit dem Metall zu Oxyd verbindet, welches letztere mit der unzersetzten Säure ein Sauerstoffsalz bildet, während die zersetzte Säure entweicht. Einwirkung der Säuren.

Beispiel. Darstellung des Stickstoffoxydes, vermittelst Kupfer und Salpetersäure (siehe Seite 105).

$$4\,NO_5 + 3\,Cu = NO_2 + 3\,CuO, NO_5$$

oder die Darstellung der schwefligen Säure, vermittelst Kupfer und Schwefelsäure (siehe Seite 83).

$$Cu + 2\,SO_3 = CuO,SO_3 + SO_2.$$

Die Wasserstoffsäuren verlieren, beim Zusammenbringen mit Metallen ihre säurebildendes Radikal, welches sich mit dem Metall zu Chlorür, Jodür, Bromür, Fluorür oder Sulfür vereinigt, während Wasserstoff frei wird.

Beispiel: Darstellung des Wasserstoffs, vermittelst Eisen und Chlorwasserstoffsäure und Salzsäure.

$$Fe + ClH = FeCl + H.$$

Sind die Säuren verdünnt, so kommt es vor, daß nicht die Säure, sondern das Wasser zersetzt wird, der Sauerstoff des Wassers verbindet sich mit dem Metall zu Oxyd und dieses mit der Säure zu Salz, während der Wasserstoff entweicht.

Beispiel. Ebenfalls die Darstellung des Wasserstoffs, vermittelst Eisen und verdünnter Schwefelsäure.

$$Fe + SO_3,HO = FeO,SO_3 + H.$$

Einige Metalle zersetzen weder die Sauerstoff- noch die Wasserstoffsäuren, sondern erst gewisse Mengen beider. Zu diesen gehören das Gold und das Platin, welche weder Schwefelsäure, noch Salpetersäure, noch Salzsäure, sondern erst ein Gemenge der Salpetersäure mit Salzsäure, das Königswasser zersetzen.

Vorkommen der Metalle.

Die Metalle kommen entweder rein in der Natur vor (gediegen) oder sie finden sich verbunden mit Sauerstoff als Oxyd mit Schwefel als Blende, Glanz oder Kies; mit Chlor; mit Arsenik als Speise u. s. w. vor.

Gewinnung der Metalle.

Die Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen ist so verschieden, daß dieselbe bei jedem einzelnen Metalle speciell angegeben werden muß.

Eintheilung der Metalle.

Eintheilung der Metalle in sechs Klassen.

Man hat die Metalle auf verschiedene Weise einzutheilen versucht, man hat sie eingetheilt in leichte und schwere Metalle, edle und unedle, electropositive und electronegative u. s. w. Man hat ferner das Verhalten der Metalle und der Metalloxyde gegen gewisse Agentien als Basis zur Eintheilung genommen. Aber alle diese Eintheilungen haben ihre großen Mängel, da oft häufig Metalle zusammengruppirt wurden, die sonst unter sich nicht die mindeste Analogie darbieten. Unter den vielen verschiedenartigsten Gruppirungen gebe ich derjenigen den Vorzug, welche nicht auf die Beweisführung eines einzelnen Kennzeichens, sondern auf die Gesammtmenge der Eigenschaften der Metalle basirt ist. Nach dieser Eintheilung zerfallen die Metalle in sechs Gruppen.

Zu der ersten Gruppe gehören diejenigen Metalle, welche Sauerstoff bei der höchsten Temperatur absorbiren können und das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen; zu ihr gehören: Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium. Die ersten drei dieser Metalle nennt man auch die Alkalimetalle und die übrigen vier die Metalle der alkalischen Erden.

Zu der zweiten Gruppe gehören die Metalle, welche Sauerstoff bei der höchsten Temperatur absorbiren können, das Wasser aber erst bei + 100 ° oder einer höhern Temperatur, die jedoch unter der Rothglühhitze ist, zersetzen. Diese Gruppe umfaßt die eilf Metalle: Aluminium, Beryllium, Yttrium, Terbium, Erbium, Thorium, Zirkonium, Lanthan, Didym, Cer und Mangan. Man nennt die ersten sieben Metalle auch die Metalle der eigentlichen Erden.

Die dritte Gruppe umfaßt die Metalle, welche Sauerstoff bei hoher Temperatur absorbiren, das Wasser aber erst in

der Rothglühhitze zersetzen. Die Zahl derselben beträgt sieben: Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Chrom und Vanadin.

In der vierten Gruppe finden wir Metalle, die sich selbst bei hoher Temperatur noch mit Sauerstoff verbinden und auch das Wasser in der Rothglühhitze zersetzen, sich aber von den Metallen der dritten Gruppe dadurch unterscheiden, daß sie das Wasser bei Gegenwart von starken Säuren, wie der Schwefelsäure nicht zersetzen, während dies bei dem Nickel, Eisen, Kobalt der Fall ist. Diese Metalle sind: Wolfram, Molybdän, Osmium und Ruthenium, Tantal, Niobium und Pelopium, Titan, Zinn, Antimon und Uran. Ihre Verbindungen verhalten sich meistens als Säuren.

Zu der fünften Gruppe gehören die Metalle, deren Oxyde durch die Wärme nicht zersetzt werden und welche das Wasser, selbst bei sehr hoher Temperatur nur schwach zersetzen. Ihre Verbindungen sind fast immer Basen. Diese Metalle sind: Kupfer, Blei und Wismuth.

In der sechsten Gruppe endlich finden sich die Metalle, deren Oxyde durch die Wärme allein, bei höherer oder geringerer Temperatur reducirbar sind. Diese Metalle zersetzen das Wasser bei keiner Temperatur. Hiervon ist ausgenommen das Silber, welches bei starkem Erhitzen mit Wasserdampf zusammengebracht, Wasserstoffgas entwickelt. Zu dieser Gruppe gehören: das Quecksilber, Silber, Palladium, Platin, Rhodium, Iridium und das Gold.

Von den Metalloxyden.

Die Metalloxyde.

Die Metalle verbinden sich alle mit Sauerstoff zu Oxyden, die fest, geruchlos, von verschiedener Farbe und specifisch schwerer als Wasser sind. Nur die in Wasser löslichen zeigen einen Ge-

schmack. Einige derselben bläuen gerötheteS Lakmuspapier, andere röthen blaues. In der Wärme schmelzen einige, wie das Kali und Natron, andere bleiben unverändert, wie das Magnesiumoxyd oder die Talkerde, das Eisenoxyd u. s. w. Einige werden zu Metall oder zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reducirt, zu den ersten gehört das Quecksilber-, Silber- und Goldoxyd, zu der zweiten das Mangansuperoxyd.

Auf die Reduction eines Metalloxydes zu Metall gründete sich die Bereitung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd und auf die zu einer niedrigeren Oxydationsstufe die Bereitung des Sauerstoffs aus Mangansuperoxyd durch bloßes Erhitzen. Einige Oxyde sind flüchtig, z. B. das Antimonoxyd, die Osmiumsäure. In Wasser sind nur die Oxyde der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden, ausgenommen das Magnesiumoxyd löslich, von den übrigen Oxyden lösen sich nur die Chromsäure und die Molybdänsäure. Viele Oxyde verbinden sich mit Wasser zu Hydraten. An der Luft gehen viele Oxyde in höhere Oxydationsstufen über, Eisenoxydul verwandelt sich z. B. in Eisenoxyd ($2\,FeO + O = Fe_2O_3$). Die Metalloïde zersetzen eine große Anzahl von Oxyden; der Wasserstoff entzieht einigen von ihnen den Sauerstoff und bildet Wasser ($CuO + H = Cu + HO$); der Kohlenstoff verbindet sich ebenfalls mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure oder Kohlenoxyd; in beiden Fällen wird das Metall reducirt. Mit Säuren verbinden sich die basischen Oxyde zu Salzen und umgekehrt auch die Basen mit sauren Oxyden. In Bezug auf das bei der Verbindung stattfindende verschiedene Verhalten der Superoxyde, Suboxyde u. dergl. erinnere ich an das bei Gelegenheit der Verbrennung (Seite 74) gesagte.

Man erhält Metalloxyde durch Aussetzen des Metalles an die atmosphärische Luft oder Sauerstoff ($K + O = KO$), durch Leiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen ($3\,Fe + 4\,HO = Fe_3O_4 + 4\,H$), durch Behandeln eines Metalles mit Salpeter- Darstellung der Metalloxyde.

säure ($4 NO_5 + 3 Cu = NO_2 + 3 CuO,NO_5$), durch Zersetzen eines Salzes mit Kali, Natron oder Ammoniak, die Säure des Salzes bemächtigt sich der zugesetzten Base und das Metalloxyd fällt nieder ($HgO, NO_5 + KO = KO, NO_5 + HgO$). Endlich kann man noch Oxyde der Metalle darstellen durch Zusammenschmelzen mit salpetersauren oder chlorsauren Alkalien, oder durch Behandeln einer niedrigern Oxydationsstufe mit Wasserstoffsuperoxyd ($ZnO + HO_2 = ZnO_2 + HO$).

Schwefelmetalle oder Sulfurete.

Der Schwefel verbindet sich direct fast mit allen Metallen und bildet Verbindungen, die ihrer Zusammensetzung nach den Sauerstoffverbindungen der Metalle entsprechen. Die Schwefelmetalle sind fest, amorph oder krystallisirt, geruch- und geschmacklos, ausgenommen die Schwefelverbindungen der Alkalien oder die sogenannten Schwefellebern, die sich in Wasser lösen und einen Geruch und Geschmack nach faulen Eiern besitzen. Meistens sind die Schwefelmetalle feuerbeständig, einige derselben, wie z. B. das Schwefelquecksilber oder der Zinnober sind flüchtig. An der feuchten Luft oxydiren sich die Schwefelmetalle meistens zu schwefelsauren Salzen ($CuS + 4 O = CuO, SO_3$); in trockner Luft erhitzt, verbrennt der Schwefel zu schwefliger Säure und das Metall bleibt, wenn es nicht flüchtig ist, als Oxyd zurück. Diesen Proceß, den man zur Darstellung von Metallen so häufig in Anwendung bringt, nennt man das Rösten ($Cu S + 3 O = CuO + SO_2$).

Darstellung derselben.

Man erhält ein Schwefelmetall durch Zusammenschmelzen beider Elemente z. B. Eisen mit Schwefel zusammengeschmolzen giebt Schwefeleisen ($Fe + S = FeS$); durch Erhitzen eines Oxydes mit Schwefel (siehe Seite 83) z. B. des Mangansuperoxydes mit Schwefel, wobei sich schweflige Säure bildet, während Schwefelmangan zurückbleibt ($MnO_2 + 2 S = SO_2 + MnS$); durch starkes Erhitzen eines schwefelsauren Salzes mit Kohle: die Kohle entweicht, indem sie sich mit dem Kohlenstoff verbindet, als Koh-

lenoxyd und das Schwefelmetall bleibt zurück, z. B. schwefelsaures Kali oder schwefelsaurer Baryt mit Kohle erhitzt, giebt Kohlenoxyd und Schwefelkalium oder Schwefelbaryum, denn:

$$KO, SO_3 \text{ oder } BaO, SO_3 + 4\,C = 4\,CO + KS \text{ oder } BaS;$$

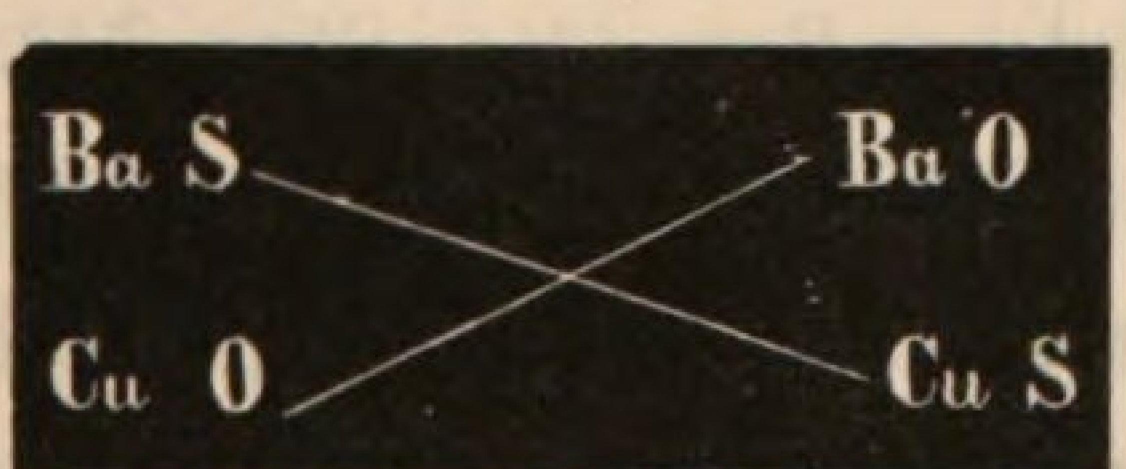
ferner durch Erhitzen eines Metalloxydes in einem Strome Schwefelwasserstoffgas und durch Leiten des Gases durch eine Lösung des Metalloxydes — in beiden Fällen bildet sich Wasser und Schwefelmetall, z. B.

$$PbO + SH = PbS + HO;$$

durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit kohlensaurem Kali, z. B. behufs der Darstellung der Schwefelleber, in diesem Falle ist das Schwefelmetall mit Sauerstoffverbindungen des Schwefels verunreinigt; endlich kann man außerdem Schwefelmetalle erhalten durch Verbrennen von Metallblättchen in Schwefeldampf, z. B. von Kupferblech, durch Zersetzen eines Salzes mit einer Schwefelleberlösung, z. B.

$$FeO, SO_3 + KS = FeS + KO, SO_3;$$

oder durch Zersetzung eines löslichen Schwefelmetalles mit einem unlöslichen Metalloxyd und unlösliches Schwefelmetall und lösliches Metalloxyd zu erzeugen, z. B.



Auf dieser doppelten Zersetzung beruht die Darstellung des Aetzbaryts oder Baryumoxydus vermittelst Schwefelbaryum und Kupferoxyd.

Ein Schwefelmetall kann sich mit einem Oxyd zu einem Oxysulfuret vereinigen. Oxysulfuret.

Ueber die Constitution des Chlor-, Brom- und Jodmetalls ist schon Seite 124 das wichtigste gesagt worden; es bleibt nur noch ihre Darstellung zu erörtern übrig. Diese Verbindungen er- Darstellung der Chlor-, Brom- und Jodmetalle.

hält man durch Zusammenbringen der Wasserstoffsäure mit dem Metall, oder des Königswassers mit dem Metall; durch Uebergießen eines Schwefelmetalles mit der Wasserstoffsäure; z. B. Schwefeleisen mit Salzsäure, giebt Schwefelwasserstoff und Eisenchlorür ($SFe + ClH = SH + FeCl$). Durch Zersetzen eines kohlensauren Salzes mittelst Salzsäure erhält man Chlormetall und Wasser, die Kohlensäure entweicht gasförmig; hierauf gründet sich die Darstellung des Chlorbaryum aus kohlensaurem Baryt und Salzsäure, denn:

$$BaO, CO_2 + ClH = BaCl + HO + CO_2.$$

Ferner durch Verbrennen gewisser Metalle in Chlorgas. Die in Wasser unlöslichen Chlormetalle erhält man durch doppelte Zersetzung, so z. B. Chlorsilber ($ClAg$), durch Zersetzen eines löslichen Silberoxydsalzes mit einem löslichen Chlormetall, z. B. Kochsalz, denn:

salpetersaures Silberoxyd		Kochsalz		salpetersaures Natron		Chlorsilber;
AgO, NO_5	$+$	$ClNa$	$=$	NaO, NO_5	$+$	$ClAg$

oder durch Sublimation einer höhern Chlorverbindung mit Metall, auf diese Weise stellt man das Calomel oder Quecksilberchlorür (Hg_2Cl) dar, indem man das Chlorid ($HgCl$) mit Quecksilber sublimirt ($HgCl + Hg = Hg_2Cl$). Flüchtige flüssige Chlormetalle kann man endlich darstellen durch Erhitzen eines Chlormetalles mit einem Schwefelmetall, dessen Metall mit dem Chlor eine flüchtige Verbindung erzeugt; so erhält man die Antimonbutter oder das Antimonchlorür ($SbCl_3$), indem man Schwefelantimon (SbS_3) mit Quecksilberchlorid oder Sublimat ($HgCl$) erhitzt; es bleibt Schwefelquecksilber zurück, während Antimonchlorür entweicht, denn:

$$SbS_3 + 3\,HgCl = SbCl_3 + 3\,HgS.$$

Ich habe im Vorstehenden die Chlormetalle als Repräsentanten dieser Gruppe genommen, ganz analog verhalten sich die Jod-, Brom- und Fluormetalle.

Wir betrachten nun die einzelnen Metalle und beginnen mit der ersten Gruppe, welche die Metalle: Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium enthält. Des ähnlichen Verhaltens wegen habe ich das Ammonium und seine Verbindungen zwischen das Lithium und Baryum gestellt.

Erste Gruppe.

Kalium oder Potassium (K).

(Aequivalent = 39,2; spec. Gewicht = 0,865.)

Das Kalium findet sich nicht rein, sondern in Salzen und als Chlorkalium in der Natur vor. Unter den Mineralien, in denen es in großer Menge vorkommt, ist der Feldspath zu erwähnen. Das Kalium bildet einen wesentlichen Bestandtheil der Vegetabilien und findet sich in der Asche derselben in reichlicher Menge. In die Pflanzen gelangt es aus dem Boden, welcher stets verwitterten Feldspath enthält. Dieses Mineral scheint demnach die hauptsächlichste Quelle des Kaliumgehaltes der Pflanzen zu sein. Kalium. Vorkommen.

Das Kalium ist das am meisten electropositive Metall und zeigt für den Sauerstoff die größte Verwandtschaft. Es ist fest und läßt sich mit dem Messer schneiden; auf der frischen Schnittfläche zeigt es Silberglanz, der aber sehr bald in Folge von Sauerstoffabsorption wieder verschwindet. Das Kalium ist knetbar oder schweißbar, d. h. zwei getrennte Stücken lassen sich durch Druck zu einem Ganzen vereinigen; die Eigenschaft der Schweißbarkeit finden wir außerdem nur noch bei dem Natrium, Eisen, Palladium und Platin. Das Kalium schmilzt bei + 58° und verflüchtigt sich vor der Rothglühhitze unter Bildung grüner Dämpfe. An der Luft oxydirt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wasser wird durch Kalium mit der größten Heftigkeit zersetzt. Bringt man unter eine mit Wasser angefüllte Glocke ein Stückchen Kalium, so verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit dem Kalium zu Eigenschaften des Kaliums.

Kaliumoxyd und der Wasserstoff wird frei; es läßt sich dies nachweisen, daß das vorher indifferente Wasser jetzt alkalisch reagirt, d. h. geröthetes Lakmuspapier bläuet, und daß das in der Glocke befindliche Gas mit zwei Volumen atmosphärischer Luft gemischt und angezündet (als Knallgas) mit einer kleinen Detonation verbrennt. Wirft man ein Stück Kalium auf Wasser, bei Zutritt der Luft, so geht ebenfalls Wasserzersetzung vor sich, das Kalium schmilzt auf dem Wasser unter drehender Bewegung und oxydirt sich; die dabei entwickelte Wärme ist so stark, daß der freigewordene Wasserstoff sich entzündet und mit einem Theil des Kaliums mit violetter Flamme verbrennt. Wegen der großen Oxydirbarkeit muß das Kalium unter Steinöl, d. h. unter einer Flüssigkeit, die keinen Sauerstoff enthält und nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, aufbewahrt werden.

Darstellung des Kaliums.

Die Darstellung des Kaliums beruht auf der Zersetzung des Kalis oder des kohlensauren Kalis durch Kohle. Zu diesem Zwecke pflegt man nach **Brunner's** Methode ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle — welches man durch gelindes Glühen von Cremor tartari und Mischen des Rückstandes mit Kohle erhalten hat, in einer eisernen Flasche stark zu glühen, welche durch ein eisernes Rohr, gewöhnlich durch einen Flintenlauf mit einer kupfernen Vorlage in Verbindung steht, in der sich Steinöl befindet. Wenn man die eiserne Retorte fast bis zur Weißglühhitze erhitzt, so entweicht zuerst Wasser, dann Kohlenwasserstoff und endlich grüner Dampf, der aus Kalium besteht und sich in der kupfernen Vorlage verdichtet. Das so erhaltene Kalium wird durch nochmaliges Destilliren gereinigt.

Der Rückstand in der Retorte besteht aus Kohlenoxydkalium und dem Kalisalze zweier Säuren, der Rhodizon- und Krokonsäure, welche in der organischen Chemie näher betrachtet werden sollen.

Sauerstoffverbindungen des Kaliums.

Das Kalium verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Sauer-

stoff, nämlich mit einem Aequivalent Sauerstoff zu Kaliumoxyd oder Kali und mit drei Aequivalenten zu Kaliumsuperoxyd. Außerdem soll sich bei nicht vollkommenen Sauerstoffzutritt zu Kalium ein Suboxyd bilden.

Das Superoxyd erscheint als graugrünes, ätzendes Pulver, das durch Wasser und Säure in Sauerstoff und Kali zersetzt wird. Man stellt es durch Erhitzen von Kali in Sauerstoff dar. Kaliumsuperoxyd. KO_3.

Im wasserfreien Zustande erhält man das Kali oder Aetzkali, indem man Kalium mit trockenen Sauerstoff zusammenbringt; in dieser Form ist es von keiner Wichtigkeit. Als Hydrat erscheint es als eine weiße, feste Masse, die sehr ätzend alkalisch schmeckt und geröthetes Lakmuspapier bläuet. Es löst sich leicht in Wasser unter Entwickelung von vieler Wärme; aus der Lösung kann sich beim Abdampfen ein Hydrat (KO, 5 HO) ausscheiden; durch Glühen kann man das Kali nicht vom Wasser bebefreien; es enthält stets noch ein Aequivalent (KO, HO). Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit und Kohlensäure an und verwandelt sich in kohlensaure Kalilösung. Es löst sich in Alkohol auf. Häufig bringt man das Kali oder das Aetzkali in Form von Stängelchen, die zum Aetzen in der Chirurgie gebraucht werden; man nennt es in diesem Zustande Lapis causticus oder Kali causticum fusum. Kali. KO.

Zur Darstellung des Aetzkalis zersetzt man aufgelöstes kohlensaures Kali durch Aetzkalk (Ca O); indem kohlensaures Kali mit Aetzkalk zusammengekocht wird, bildet sich kohlensaurer Kalk und Aetzkali, denn. Darstellung des Kalis.

$$KO, CO_2 + CaO, HO = KO, HO + CaO, CO_2.$$

Die Lösung des Aetzkalis wird von dem unlöslichen kohlensauren Kalke abgegossen und in einem eisernen Kessel abgedampft oder als Lösung aufbewahrt. In dieser Lösung führt sie die Namen Aetzkalilösung, Kalilauge, Seifensiederlauge. Kalilauge.

Kalisalze. Das Kali ist die stärkste Base; sie bildet mit Säuren die Kalisalze. Die wichtigsten derselben sind das kohlensaure Kali oder im unreinen Zustande, die Pottasche, der Salpeter, das schwefelsaure Kali oder das Doppelsalz, das chlorsaure und unterchlorigsaure Kali und das kieselsaure Kali oder das Wasserglas.

Kohlensaures Kali. $KO\,CO_2$. Das kohlensaure Kali gewinnt man durch Verbrennen der Pflanzen. Wie schon erwähnt wurde, enthalten alle Vegetabilien nicht unbedeutende Menge Kali in Form pflanzensaurer Salze, deren Säuren aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Durchs Verbrennen werden diese Säuren zerstört und es bleibt nur ein Aequivalent Kohlenstoff mit zwei Aequivalenten Sauerstoff als Kohlensäure mit dem Kali verbunden zurück, während die übrigen Bestandtheile der Pflanzensäure als Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff u. s. w. entweichen. Wenn wir aber Pflanzen verbrennen, so bleibt als Rückstand nicht allein kohlensaures Kali, Asche, Holzasche. sondern auch alle in der Pflanze befindlichen nicht verbrennlichen, löslichen und unlöslichen Bestandtheile. Das Gemenge dieser verschiedenen Substanzen heißt die Asche und die durch Verbrennen von Holz gewonnene die Holzasche. Behandelt man diese Asche mit Wasser, damit sich die löslichen Bestandtheile lösen und dampft diese Lösung zur Trockne ab, so erhält man als Rückstand Pottasche. eine weiße oder bläuliche bröckliche Masse, die Pottasche, welche wesentlich aus kohlensaurem Kali besteht, aber außerdem etwas kieselsaures, schwefelsaures Kali und Chlorkalium enthält. Aus der Pottasche, deren Werth nur in dem Gehalt von kohlensaurem Kali besteht, erhält man ziemlich reines kohlensaures Kali, wenn man die Pottasche mit wenig Wasser behandelt, wodurch sich vorzugsweise als löslichstes Salz nur kohlensaures Kali löst und die Lösung bis zu einem gewissen Grade abdampft. Es scheidet sich dann kohlensaures Kali in kleinen Krystallchen ($KO, CO_2 + 2\,HO$) aus, die von der Mutterlauge getrennt und getrocknet werden.

Dieses Salz heißt **kohlensaures Kali aus Pottasche** (Kali carbonicum e cineribus clavellatis). Kohlensaures Kali aus Pottasche. $KO,CO_2 + 2\,HO$.

Reiner erhält man das kohlensaure Kali durch Glühen von Cremor tartari (zweifach weinsaurem Kali). Der Glührückstand wird mit Wasser ausgezogen, filtrirt und abgedampft. Es führt den officinellen Namen Kali carbonicum e tartaro. Kohlensaures Kali aus Weinstein.

Das **reine kohlensaure Kali** bildet eine weiße feste Masse, von alkalischem, aber nicht ätzendem Geschmack, deßhalb nannte man es früher mildes Alkali, mildes Laugensalz. Es löst sich leicht in Wasser und zerfließt schon an der Luft. In Alkohol ist es nicht löslich. Eigenschaften des kohlens. Kalis.

Man benutzt das kohlensaure Kali in der Medicin und zur Darstellung vieler chemischer und pharmaceutischer Präparate. Die Pottasche dient zur Bereitung der Aetzlauge oder Seifensiederlauge, in der Glasfabrikation und als Fluß- und Reductionsmittel für Metalloxyde und deren Salze. Mit Kohle und mit den zu reducirenden Substanzen gemengt, bildet es den sogenannten **Fluß**. Anwendung des kohlens. Kalis.

Das salpetersaure Kali oder der Salpeter findet sich in der Natur als Auswitterung auf gewissen Boden, sowie an Mauern, in deren Nähe stickstoffhaltige organische Substanzen verfaulen. Wie schon Seite 107 erwähnt wurde, bildet sich stets, wenn die genannten Körper bei Gegenwart einer Base und von Wasser verfaulen, durch Oxydation des sich entwickelnden Ammoniaks, Salpetersäure — die sich mit der Base zu salpetersaurem Salze verbindet — und Wasser ($NH_3 + 8\,O = NO_5 + 3\,HO$). Lange Zeit glaubte man, daß das Vorhandensein dieser faulenden Substanzen zur Salpeterbildung unerläßlich sei; man hat aber gefunden, daß, wenn auch die Gegenwart dieser Körper die Bildung des Salpeters beschleunigt, sie doch keineswegs absolut nothwendig ist. Es ist die Salpeterbildung in Gegenden beobachtet worden, die mit thierischen Substanzen in keiner Berührung standen. Sie läßt Salpetersaures Kali. KO,NO_5. Vorkommen.

sich durch die Annahme erklären, daß die Bildung dieses Salzes durch das Kali des Bodens und der Salpetersäure erfolgt, welche letztere durch Vereinigung der Elemente der Luft entweder durch die Electricität der Wolken oder unter Mitwirkung des porösen Bodens entstanden ist.

Eigenschaften des Salpeters. Der Salpeter ist ein weißes, in sechsseitigen Säulen krystallisirendes Salz, das kein Krystallwasser enthält, sich in Wasser löst und kühlend schmeckt. Er schmilzt bei $+ 350^0$ und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In der Rothglühhitze entweicht Sauerstoff und es bleibt salpetrigsaures Kali zurück, bei noch höherer Temperatur wird der Salpeter gänzlich zersetzt. Auf glühenden Kohlen verpufft er. Er löst sich ziemlich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol.

Gewinnung des Salpeters. Das Verfahren bei der Salpetergewinnung besteht wesentlich darin, daß man die salpeterhaltige Erde mit Wasser auslaugt; durch Behandeln mit Pottasche, die zugleich mit aufgelöste Kalk- und Talkerde ausscheidet und die Lösung bis zu einem gewissen Grade abdampft und krystallisiren läßt. Ein anderes Verfahren, das in der neueren Zeit häufig angewendet wird, beruht auf der Anwendung des salpetersauren Natrons (Chilisalpeter) und Zersetzung desselben mittelst Chlorkalium. Es bildet sich salpetersaures Kali und Kochsalz, die durch Krystallisation von einander getrennt werden.

Anwendung des Salpeters. Der Salpeter wird in der Medicin äußerlich und innerlich angewendet. Wegen der Leichtigkeit, mit welcher er seinen Sauerstoff abgiebt, dient derselbe als Oxydationsmittel, so

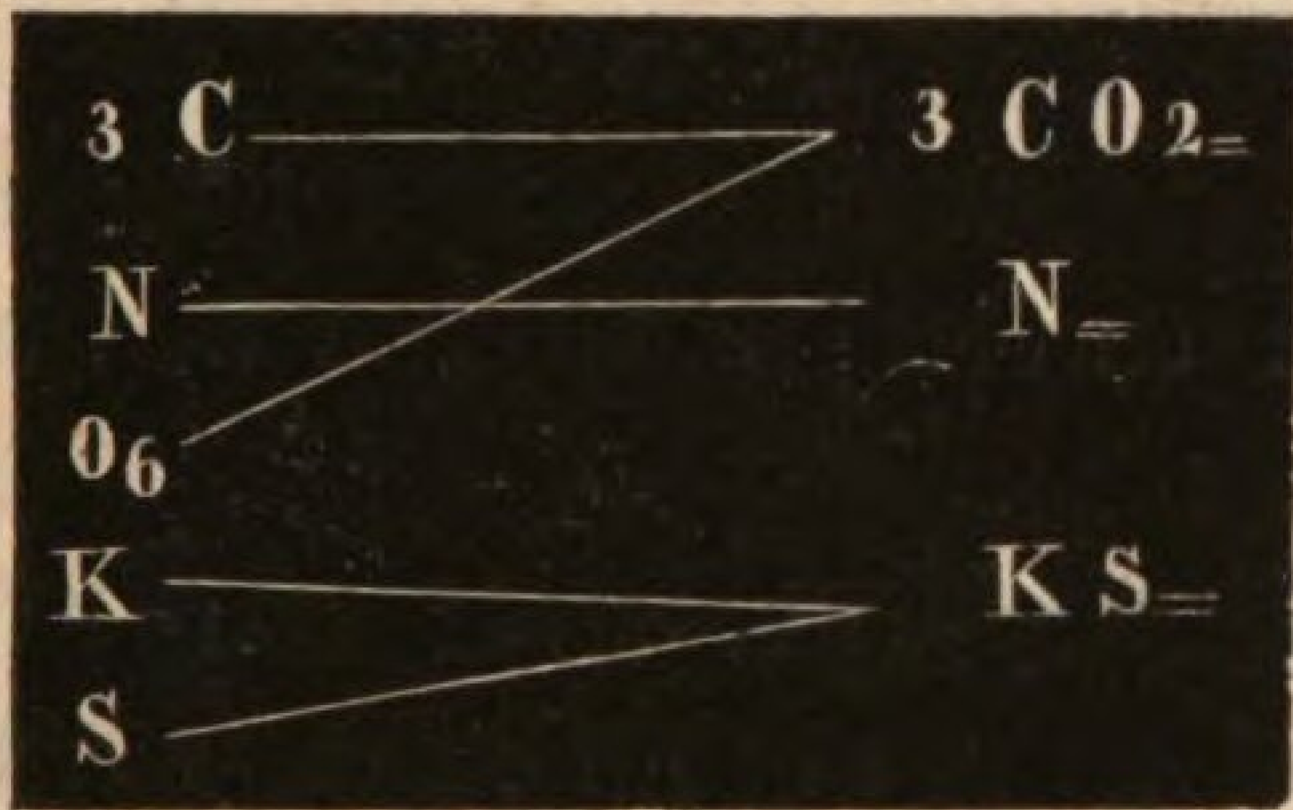
Schießpulver. wie zur Fabrikation des Schießpulvers, welches bekanntlich aus Salpeter, Schwefel und Kohle besteht. Die Wirkung des Schießpulvers beim Entzünden beruht darauf, daß die vorher festen Körper zum Theil in gasförmige übergehen und dann ein Volumen einnehmen, das 300 mal so groß als vorher ist. Der Schwefel dient zur Beförderung der Verbrennung, während die Kohle

das meiste zur Bildung der Gase beiträgt. Das Schießpulver besteht so ziemlich aus gleichen Aequivalenten Schwefel und Kali und 3 Aequivalenten Salpeter; in 100 Theilen aus 74,6 Salpeter, 11,9 Schwefel und 13,5 Kohle. Bei der Verbrennung des Schießpulvers bilden sich folgende Producte

3 Kohlenstoff

1 Salpeter

1 Schwefel



= drei Aeq. Kohlensäuregas,
= einem Aequiv. Stickstoffgas,
= einem Aequival. Schwefelkalium.

Ein Gemenge von 3 Th. Salpeter, 2 Th. trocknem kohlensaurem Kali und 1 Th. Schwefel bilden das sogenannte Knallpulver, welches in einem Blechlöffel über der Lampe erhitzt, schmilzt und darauf mit heftigem Knalle explodirt. Es ist rathsam, bei diesem Versuche nicht mehr als eine Messerspitze voll anzuwenden. Knallpulver.

Das schwefelsaure Kali, Arcanum duplicatum, vitriolisirter Weinstein oder Doppelsalz kommt in geringer Menge in den Pflanzen vor; es krystallisirt in sechsseitigen Säulen, ist von bitterm Geschmack, in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich. Mit schwefelsaurer Thonerde bildet es ein Doppelsalz, den bekannten Alaun. Man stellt es dar, entweder durch Behandeln von kohlensaurem Kali mit Schwefelsäure, oder indem man den bei der Darstellung der Salpetersäure erhaltenen aus saurem schwefelsaurem Kali bestehenden Rückstand mit kohlensaurem Kali sättigt. Schwefelsaures Kali. KO, SO_3.

Das chlorsaure Kali bildet perlmutterglänzende Schuppen, die salpeterartig schmecken und sich in 16 Theilen Wasser lösen. Bei gelinder Hitze schmilzt es ohne Zersetzung, bei stärkerer zerfällt es in Chlorkalium und Sauerstoff ($KO, Cl\,O_5 = K\,Cl + 6\,O$). Mit brennbaren Körpern, wie mit Schwefel, Phosphor zusammengerieben, entstehen heftige Explosionen. Die weiteren Eigenschaften des chlorsauren Kalis sind schon bei Gelegenheit der Chlorsaures Kali. KO, ClO_5.

Chlorsäure angegeben worden. Man stellt es so wie jedes andere chlorsaure Salz dar, indem man in concentrirte Kalilösung Chlorgas leitet; es bildet sich Chlorkalium und chlorsaures Kali, ersteres bleibt in Lösung, während das letztere heraus krystallisirt ($6\,KO + 6\,Cl = 5\,Cl\,K + KO, 6\,Cl\,O_5$). Versuche, chlorsaures Kali anstatt des Salpeters zur Fabrikation des Schießpulvers anzuwenden, haben sich, wegen der Gefahr bei der Darstellung und dem Gebrauch, nicht bewährt; in der Feuerwerkerei findet es dagegen häufige Anwendung.

Unterchlorigsaures Kali. $KO, Cl\,O$.

Das **unterchlorigsaure Kali** oder die **Javelle'sche Lauge** (Eau de Javelle) ist eine Flüssigkeit, die ihrer bleichenden Eigenschaften wegen häufig als Bleichmittel Anwendung findet. Man erhält es, indem man durch eine Lösung von kohlensaurem Kali Chlorgas leitet; die Kohlensäure entweicht und es bildet sich unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium; denn:

$$2\,KO + 2\,Cl = KO, Cl\,O + K\,Cl.$$

In der Lösung befindet sich daher auch Chlorkalium, das aber auf das Bleichvermögen der Flüssigkeit ohne Einfluß ist. In Frankreich erhält man die Javelle'sche Lauge, indem man Chlorkalk ($Ca\,O, Cl\,O$) mit Wasser auszieht und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali behandelt; es scheidet sich kohlensaurer Kalk ab und unterchlorigsaures Kali bleibt gelöst.

Kieselsaures Kali.

Wenn man Kieselsäure (Kieselerde) mit kohlensaurem Kali oder Aetzkali zusammenschmilzt, so bildet sich eine Verbindung, welche den Hauptbestandtheil des Glases ausmacht. Wendet man die Verhältnisse so an, daß auf zwei Theile Kieselerde 3—4 Th. Pottasche kommen, und schmilzt das Gemenge mit Kohlenpulver zusammen, so erhält man eine Masse, die sich in Wasser löst. Beim Abdampfen der Lösung bildet sich eine glasartige

Wasserglas.

Substanz, das **Wasserglas** oder **Fuchs**'sche Wasserglas, das sich an der Luft nicht verändert, weicher als Glas ist und von dem Entdecker angewendet worden ist, um Leinwand, Holz, Tapeten

und andere leicht feuerfangende Gegenstände zu überziehen und vor dem Verbrennen zu schützen. Das Wasserglas bildet einen glasartigen Ueberzug und hindert als solcher den Luftzutritt; die damit überzogenen Substanzen können wohl verkohlen, aber nicht in Flamme ausbrechen. Neuerdings wendet man auch das Wasserglas zum Härten des Gypses an; taucht man Gypsfiguren in eine Wasserglaslösung oder überzieht man dieselbe vermittelst eines Pinsels einigemale mit der Lösung, so erhalten die Gypsabgüsse auf der Oberfläche große Festigkeit und Härte, indem der Kalk des Gypses sich mit der Kieselsäure des Wasserglases zu kieselsaurem Kalk verbindet.

Verbindungen des Kaliums mit Chlor, Jod und Schwefel. Chlorkalium. Cl K.

Die Verbindung des Chlors mit dem Kalium, das **Chlorkalium** oder salzsaure **Kali** findet sich in geringer Menge in den Pflanzen, in vielen Mineralwässern und Salzquellen; es ist weiß, von pikantem bitterlichem Geschmacke, schmelzbar und bei hoher Temperatur flüchtig. Beim Auflösen in Wasser bewirkt es bedeutende Temperaturerniedrigung. Man kann es direct durch Auflösen von kohlensaurem Kali in Salzsäure erhalten, gewöhnlich aber erhält man es als Nebenproduct, z. B. bei der Darstellung des Sauerstoffs aus chlorsaurem Kali.

Jodkalium. JK.

Das **Jodkalium** oder das jodwasserstoffsaure Kali krystallisirt in blendendweißen Würfeln, die wasserfrei und von alkalischem Geschmacke sind; es schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur; es löst sich leicht in Wasser und wird schon an der Luft feucht. Das Jodkalium findet in der Medicin als specifisches Mittel gegen den Kropf und außerdem in vielen Krankheiten häufige Anwendung. Man erhält es auf analoge Weise, wie das chlorsaure Kali; man bringt Jod mit Kalilösung zusammen; es bildet sich jodsaures Kali und Jodkalium, denn:

$$6\,J + 6\,KO = 5\,JK + KO, JO_5,$$

dampft man dieses Gemenge bis zur Trockne ab und erhitzt den

Rückstand bis zum Glühen, so wird das jodsaure Kali zersetzt, 6 Aeq. Sauerstoff entweichen und es bleiben 6 Aeq. Jodkalium zurück.

Schwefelkalium.

Das Kalium verbindet sich mit dem Schwefel in fünf verschiedenen Verhältnissen, nämlich wie **1 : 1**, **1 : 2**, **1 : 3**, **1 : 4** und **1 : 5**. Diese Verbindungen haben das mit denen des Natriums und der Metalle der alkalischen Erden mit Schwefel gemein, daß sie sich in Wasser lösen und gegen Sulfosäuren als Sulfobasen verhalten; solche in Wasser lösliche Schwefelmetalle nennt man Schwefellebern. Unter diesen Schweflungsstufen des Kaliums erwähne ich der ersten, des Einfach-Schwefelkaliums und des höchsten des Fünffach-Schwefelkaliums.

Schwefelleber oder Hepar.

Einfach-Schwefelkalium. SK.

Das Einfach-Schwefelkalium erscheint als rothe, im Bruche krystallinische Masse, die sehr verbrennlich ist und an der Luft zu schwefelsaurem Kali verbrennt. Es ist in Wasser leicht löslich und an der Luft zerfließlich. Man stellt diese Verbindung durch Reduction des schwefelsauren Kalis mit Kohle in der Glühhitze dar, denn:

$$KO, SO_3 + 4\,C = KS + 4\,CO.$$

Hat man beim Glühen zu viel Kohle angewendet, so bleibt nach dem Glühen ein Theil derselben zurück, der mit dem Schwefelkalium eine schwarze Masse bildet, die sich an feuchter Luft von selbst entzündet. Körper, welche diese Eigenschaft zeigen, nennt man Pyrophore oder Selbstzünder.

Pyrophor.

Fünffach-Schwefelkalium. S_5K.

Das Fünffach-Schwefelkalium ist die gewöhnliche Schwefelleber (Hepar sulfuris). Es bildet eine leberfarbene Masse von bitterm, alkalischen Geschmack, die sich in Wasser zu einer rothbraunen Flüssigkeit löst. Aus dieser Flüssigkeit wird durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung Schwefel in fein zertheilter Gestalt als Schwefelmilch gefällt ($S_5K + ClH = KCl + S_4 + SH$). Man erhält es mit schwefelsaurem Kali ver-

unreinigt, wenn man kohlensaures Kali mit Schwefel zusammenschmilzt und bis zum schwachen Glühen erhitzt, denn:

$$4\,(KO,CO_2) + 16\,S = 3\,S_5K + KO,SO_3 + (4\,CO_2).$$

Wendet man zum Zusammenschmelzen geringere Hitze an, so bildet sich kein schwefelsaures, sondern nur unterschwefligsaures Kali während Kohlensäure ebenfalls entweicht, denn:

$$3\,(KO,CO_2) + 12\,S = KO,S_2O_2 + 2\,S_5K + (3\,CO_2).$$

Die officinelle Verbindung, die häufig als äußerliches Mittel in der Medicin angewendet wird, ist meistens ein Gemenge von Fünffach-Schwefelkalium, schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kali.

In Verbindungen wird dadurch das Kali nachgewiesen, daß dasselbe vor dem Löthrohr auf dem Platindrahte die Flamme violett färbt, welche Färbung jedoch durch die gleichzeitige Gegenwart von Natron verdeckt wird. In Lösungen entsteht durch Weinsäure, welche man im Ueberschusse zu der nicht sehr verdünnten Lösung setzt, durch Schütteln ein weißer krystallinischer Niederschlag, aus zweifach weinsaurem Kali oder Cremor tartari bestehend. Platinchlorid giebt mit der salzsauren Lösung eines Kalisalzes einen gelben Niederschlag, der aus einer Verbindung von Platinchlorid mit Chlorkalium, dem Kaliumplatinchlorid besteht. Reagentien auf Kali.

Natrium oder Sodium (Na).

(Aequivalent = 23,2; specif. Gewicht = 0,972.)

Das Natrium findet sich nie frei, sondern nur in Verbindungen sehr häufig in der Natur vor. Es kommt mit Chlor verbunden als Chlornatrium fast in allen Mineralwässern vor und macht einen Hauptbestandtheil der festen Bestandtheile der Salzquellen und des Meerwassers aus. Als Sauerstoffverbindung findet es sich in einigen Spathen z. B. dem Natronfeldspath oder Albit und in der Asche der Strand- und Seepflanzen. Natrium. Vorkommen.

Eigenschaften des Natriums.

Das Natrium ähnelt in seinen Eigenschaften sehr dem Kalium, es ist jedoch weniger weich und behält seinen metallischen Glanz auf der frischen Schnittfläche länger bei. Es schmilzt bei 90° und verflüchtigt sich erst bei sehr hoher Temperatur. Von dem Kalium unterscheidet es sich durch folgende Eigenschaften. Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt es dasselbe, der freiwerdende Wasserstoff entzündet sich aber nicht. Soll sich derselbe entzünden, so muß man das Natrium auf einer Stelle des Wassers festhalten oder in einer Schaale mit etwas Wasser besprengen, die Temperatur steigert sich dann bedeutend, der Wasserstoff entzündet sich und die Flamme desselben wird durch die zu gleicher Zeit mit verbrennenden Natrondämpfe gelb gefärbt.

Die übrigen Eigenschaften und die Darstellungsart des Natrium sind dieselben, wie die des Kaliums; bei der Darstellung wendet man entweder kohlensaures oder essigsaures Natron an.

Sauerstoffverbindungen des Natriums.

Das Natrium bildet mit Sauerstoff dieselben Verbindungen, wie das Kalium, es bildet ein Natriumoxyd oder das Natron und ein Natriumsuperoxyd.

Natriumoxyd oder Natron. NaO.

Das Natron oder Aetznatron unterscheidet sich von dem Kali dadurch, daß es an der Luft anfänglich zwar Feuchtigkeit anzieht, dann aber nicht zerfließt, sondern fest wird, nach und nach Kohlensäure absorbirt und effloreseirt. Außerdem gleicht es in allen seinen Eigenschaften dem Kali, ist aber eine minder starke Base und etwas feuerbeständiger. Mit dem Wasser geht es eine krystallinische Verbindung ein. Das Aetznatron wird auf dieselbe Weise wie das Aetzkali durch Zersetzen des kohlensauren Natrons mit Aetzkali dargestellt ($NaO, CO_2 + CaO, HO = CaO, CO_2 + NaO, HO$).

Aetznatronlauge und Natronsalze.

Die Auflösung des Natronhydrates bildet die Aetznatronlauge. Das Natron dient in seiner Lösung in der chemischen Analyse zum Fällen gewisser Metalloxyde, so wie in den Gewerben zur Zubereitung der Seife. Mit Säuren bildet das Natron

die Natronsalze, welche sich von den Kalisalzen dadurch unterscheiden, daß sie nicht zerfließen, sondern ihr oft in großer Menge vorhandenes Krystallwasser nach und nach verlieren und verwittern. Die wichtigsten dieser Salze sind das kohlensaure Natron oder die Soda, das schwefelsaure Natron oder Glaubersalz, das salpetersaure Natron oder der Chilisalpeter, das borsaure Natron oder der Borax, das phosphorsaure Natron, das kieselsaure Natron oder das Glas.

Kohlensaures Natron. NaO, CO_2.

Das kohlensaure Natron findet sich in der Natur in einigen Seeen und Mineralquellen, in denen es durch Zersetzen des Chlornatriums (Kochsalzes) durch kohlensauren Kalk entstanden zu sein scheint. Außerdem entsteht es durch Verbrennen der am Meeresstrande oder in dem Meere selbst wachsenden Pflanzen. Diese Pflanzen absorbiren das zu ihrer Vegetation nothwendige Natron aus dem Chlornatrium des Meerwassers; durch Verbrennen der Pflanzen werden die pflanzensauren Natronsalze zerstört und es bleibt kohlensaures Natron in der Asche zurück. Diese Asche, welche oft als salzartige, halbgeschmolzene, grauweiße Masse erscheint, führt den Namen rohe Soda oder Varec-Soda, wenn sie durch Verbrennen von Varec dargestellt worden ist. Die rohe Soda ist äußerst unrein und enthält schwefelsaures Natron, Schwefelnatrium, Kochsalz, Jodnatrium, kohlensauren Kalk, Eisenoxyd, Kieselerde und etwas Kohle. Die besten Sorten der natürlichen rohen Soda sind die von Alicante in Spanien, welche Barilla und die aus den südlichen Frankreich, welche Blanquette heißt.

Natürliche Soda.

Sodasalz.

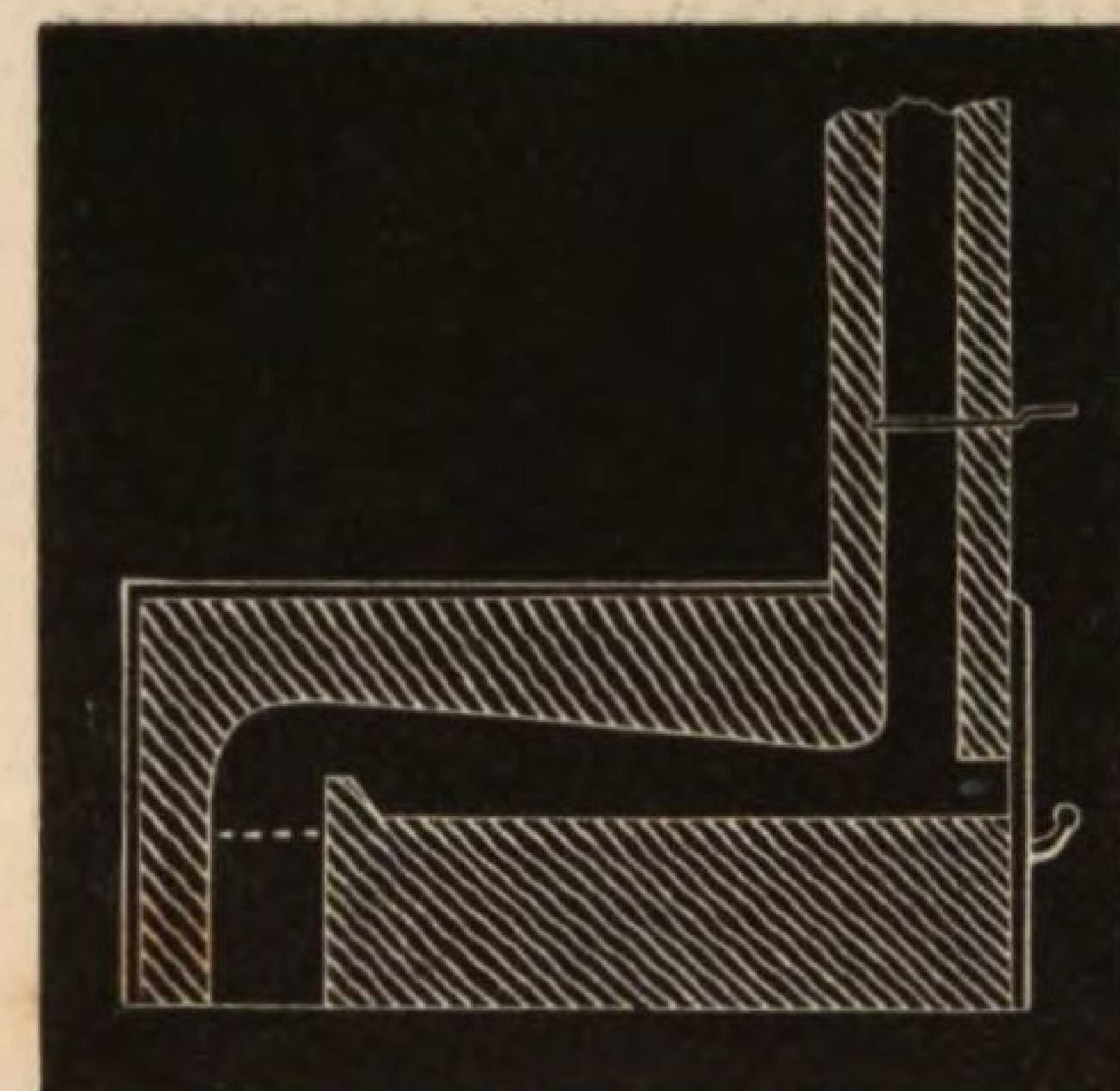
Durch Behandeln der rohen Soda mit Wasser kann man ein krystallisirtes Salz, das Sodasalz erhalten, welches aus kohlensaurem Natron mit den in der Soda enthaltenen löslichen Bestandtheilen verunreinigt, besteht.

Künstliche Soda.

Ein anderes Verfahren, Soda zu erhalten, das jetzt allgemein in Deutschland angewendet wird und die Anwendung der

aus den Strandpflanzen erhaltenen natürlichen Soda fast verdrängt hat, beruht auf der Umsetzung des Kochsalzes in kohlensaures Natron. Zu diesem Zwecke verwandelt man das Kochsalz durch Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natron (Glaubersalz), dies geschieht in einem Flammenofen (Fig. 67), indem man in der hinteren Abtheilung, welche der Feuerung ferne liegt und mit der Esse in unmittelbarer Berührung steht, Kochsalz ausbreitet und mittelst eines Trichter von oben herab Schwefelsäure einführt. Nach beendigter Gasentwickelung wird die trockne Masse in der vorderen Abtheilung des Ofen vollends von der überflüssigen Schwefelsäure befreit, es bleibt dann trocknes schwefelsaures Natron zurück. Der Vorgang ist einfach der, daß die Schwefelsäure (SO_3, HO) das Kochsalz ($ClNa$) so zersetzt, daß sich schwefelsaures Natron und Salzsäure bildet, denn:

Fig. 67.



$$SO_3, HO + ClNa = NaO, SO_3 + ClH.$$

Die hierbei entweichende Salzsäure wird entweder gasförmig in hohen Essen in die Luft geführt, oder in Wasser aufgefangen und als rohe Salzsäure verwerthet oder mit Mangansuperoxyd behufs der Chlorkalkbereitung zersetzt.

Um das schwefelsaure Natron in kohlensaures Natron umzusetzen, wird dasselbe mit kohlensaurem Kalk (Kalkstein, Kreide) und Kohle (Abfall von Steinkohlen) innig gemengt und das Gemisch ebenfalls in einem Flammenofen geglüht, bis die Masse teigig geworden ist. Die erkaltete Masse stellt die rohe künstliche Soda vor. Der Vorgang hierbei ist folgender. Indem die Kohle auf das Glaubersalz einwirkt, bildet sich Kohlenoxyd-

gas, das gasförmig entweicht, während Schwefelnatrium zurückbleibt ($SO_3, NaO + 4C = 4CO + NaS$). Das zurückbleibende Schwefelnatrium setzt sich aber mit dem vorhandenen kohlensauren Kalk so um, daß sich Schwefelcalcium und kohlensaures Natron bildet, denn:

$$NaS + CaO, CO_2 = CaS + NaO, CO_2.$$

Diese rohe Soda ist grau und schlackenartig, sie wird mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung bis zu einem gewissen Grade abgedampft, beim Erkalten scheidet sich krystallisirtes kohlensaures Natron ($NaO, CO_2, 10HO$) aus, die übrigen gelösten fremdartigen Bestandtheile bleiben meistens in der Mutterlauge. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man das Salz rein. Dieses Salz krystallisirt in großen farblosen rhombischen Säulen mit 62,7 p. Ct. Wassergehalt. An der Luft oder beim Erhitzen verliert es das Wasser und bildet dann das trockne oder zerfallene kohlensaure Natron.

Krystallisirtes kohlensaures Natron. $NaO, CO_2 + 10HO$.

Eigenschaften.

Die rohe Soda dient zum Seifensieden und in der Glasfabrication, das krystallisirte Salz zu demselben Gebrauche, sowie in der Medicin, zur Darstellung chemischer Präparate und in der Färberei.

Anwendung der Soda und des krystall. kohlensaur. Natrons.

An mehreren Orten unserer Erdoberfläche findet sich ein kohlensaures Natron natürlich vor, das aus einem Aequivalent Natron und aus anderthalb Aequivalenten Kohlensäure besteht. Es findet sich z. B. in großer Menge in der Provinz Sukena in der Barbarei, wo es die Oberfläche der Erde überzieht und von den Eingebornen Trona genannt wird. Aufgelöst findet es sich in Seen in Fezzan und in Egypten. In Südamerika kommt es in einem See bei Merida in Columbien vor, die Indianer gewinnen es aus dem Wasser desselben durch Abdampfen und Umkrystallisiren. Sie nennen es Urao und wenden es zur Bereitung des Mo an, der aus einem Gemisch von Urao

Anderthalb kohlensaures Natron. $2NaO + 3CO_2 + 4HO$.

Trona.

Urao.

und Tabaksextract besteht und zur Absonderung reichlichen Speichels von den Indianern in den Mund genommen wird.

Zweifach-kohlensaures Natron. $NaO + 2CO_2 + HO$.

Das zweifach-kohlensaure Natron krystallisirt in weißen Tafeln, löst sich in Wasser und ist von alkalischem Geschmacke. Die Lösung reagirt alkalisch, was uns den Beweis liefert, daß die saure oder alkalische Reaction eines Salzes kein genaues Mittel ist, um zu erfahren, ob das Salz ein neutrales, basisches oder saures ist. Man erhält dieses Salz, wenn man über gewöhnliches kohlensaures Natron oder durch eine Lösung desselben Kohlensäuregas leitet. Es wird angewendet zur Darstellung des reinen einfach kohlensauren Natrons, so wie in der Medicin und zur Fabrikation künstlicher Mineralwässer. Es macht auch einen Bestandtheil des sogenannten Brausepulvers aus, welches man aus 5 Th. gepulvertem kohlensauren Natron und 4 Th. gepulverter Weinsäure (acidum tartaricum) darstellt. In dem Augenblick, in welchem dieses Pulver mit Wasser in Berührung kommt, verbindet sich die Weinsäure mit dem Natron zu kohlensaurem Natron und die Kohlensäure entweicht unter heftigem Aufbrausen.

Brausepulver.

Schwefelsaures Natron oder Glaubersalz. $NaO, SO_3 + 10HO$.

Das Glaubersalz findet sich häufig in Mineralwässern und Salzquellen zu gleicher Zeit mit Kochsalz und Gyps. Es krystallisirt in langen vierseitigen Säulen, ist von bitterem Geschmack, schmilzt in der Hitze und löst sich leicht in Wasser. Es findet hierbei das Eigenthümliche statt, daß die Löslichkeit des Salzes in Wasser bis zu der Temperatur $+ 33^0$ zunimmt, von da ab sich aber wieder verringert. Das Glaubersalz enthält 10 Aequivalente oder 56 p. Ct. Krystallwasser, welches an der Luft oder in der Wärme verdunstet, indem das Salz effloreseirt. Man erhält das Glaubersalz theils aus den Quellen, die dasselbe enthalten, wenn man die von dem ausgeschiedenen Kochsalz zurückbleibenden Mutterlaugen im Winter starken Frost aussetzt, wobei das Glaubersalz herauskrystallisirt oder wie schon bei der Sodafabrika-

tion erwähnt wurde, wenn man Kochsalz mit Schwefelsäure behandelt; es entweicht Salzsäure und Glaubersalz bleibt zurück. Das Glaubersalz wird theils im krystallisirten Zustande, theils wasserfrei angewendet, es dient in der Medicin als Purgatif und wird außerdem in der größten Menge zur Fabrikation der Soda und des Glases gebraucht.

Salpetersaures Natron oder Chilisalpeter. $NaO + NO_5$.

Das salpetersaure Natron, der Chilisalpeter, Würfel- oder kubische Salpeter findet sich in der Natur in ungeheuren Massen in der Provinz Atakama in Peru. Es bildet dort Lagen von nicht gleicher Mächtigkeit in einer Erstreckung von mehr als dreißig Meilen unter einer Schicht von Thon. Das Salz, welches jetzt im Handel vorkommt ist ausschließlich aus jener Gegend. Es ist noch nicht entschieden, ob das salpetersaure Natron direct aus der atmosphärischen Luft, unter Mitwirkung des Natrons im Boden und der porösen Thonschicht entstanden sei oder ob die Bildung desselben mit der Verwesung des Guano, (Excremente von gewissen Vögeln, die sich im südlichen Amerika in großer Menge aufgehäuft finden und nach Europa in ganzen Schiffsladungen als Düngemittel gebracht werden) oder ähnlicher thierischer Stoffe in Beziehung stehe. Das natürliche Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt; es krystallisirt in wasserfreien weißen, stumpfen Rhomboëdern, die sich leicht in Wasser lösen, und kühlend bitterlich schmecken. Uebrigens hat dieses Salz die meisten Eigenschaften mit dem Salpeter gemein. Man wendet es an zur Fabrikation der Salpetersäure, des Salpeters, aber nicht zur Darstellung des Schießpulvers, da das mit Chilisalpeter bereitete, Feuchtigkeit aus der Luft an sich zieht.

Borsaures Natron oder Borax. $NaO + 2BO_3 + 10HO$.

Der Borax findet sich schon fertig gebildet in einigen Seeen Tibets; der durch Krystallisation aus diesen Wässern erhaltene führt den Namen Tinkal. Der reine Borax krystallisirt in farblosen, schiefen rhombischen Säulen, verwittert an der Oberfläche, löst sich in Wasser und ist von süßlich alkalischem Geschmacke.

Beim Erhitzen verliert er sein Krystallwasser und bläht sich dabei bedeutend auf; es bleibt nach Austreiben des Krystallwassers eine weißschwammige Masse, der sogenannte gebrannte Borax zurück. In der Glühhitze schmilzt der Borax zu einem farblosen Glase, das nach und nach aus der Luft Feuchtigkeit an sich zieht und matt wird. — Man erhält den Borax durch Reinigen des Tinkals; durch Auflösen desselben in Wasser und Behandeln mit Kalk, wodurch eine fettartige Substanz entfernt wird; Filtriren und Abdampfen der Lösung; oder durch Sättigen von kohlensaurem Natron mit natürlich vorkommender Borsäure. Dampft man eine Lösung von Borax ein und erhält dieselbe bei einer Temperatur von 60—70 °, so krystallisirt der Borax in Octaëdern heraus, die nicht verwittern und nur 5 Aequivalente Wasser enthalten; er führt im Handel den Namen octaëdrischer Borax. Der Borax findet in den chemischen Laboratorien und den Künsten und Gewerben häufig Anwendung. Er dient, wie schon bei dem Löthrohr (Seite 39) angegeben wurde, als Substanz, um durch die verschiedene Färbung der Boraxperle gewisse Metalloxyde zu erkennen; er wird ferner als flußbeförderndes Mittel und zum Löthen angewendet. Seine Anwendung zum Löthen beruht darauf, daß der Borax die auf der Oberfläche befindlichen Metalloxyde löst, wirkliche Metallflächen erzeugt und sie vor der Oxydation an der Luft schützt, da bekanntlich nur oxydfreie Metalle fest an einander haften können.

Octaëdrischer Borax. $NaO + 2BO_3 + 5HO$.

Phosphorsaures Natron.

Das einzige wichtige Natronsalz der Phosphorsäure ist das der gewöhnlichen Säure als phosphorsaures Natron ($PO_5 + 2NaO,HO + 24HO$), welches wie ich schon früher bei der gewöhnlichen Phosphorsäure angegeben habe, aus einem Aequivalent Phosphorsäure, zwei Aequivalenten Natron, einem Aequivalent basischem Wasser und 24 Aequiv. Krystallwasser besteht, die Formel desselben würde also auszudrücken sein:

$$\left.\begin{matrix} 2\,NaO \\ HO \end{matrix}\right\} PO_5 + 24\,HO.$$

Dieses Salz krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, die sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung reagirt und schmeckt alkalisch. Beim Erhitzen verliert es anfänglich das Krystallwasser, bei starkem Glühen auch das basische Wasser und geht dadurch in pyro- oder paraphosphorsaures Natron über. Man stellt es durch Sättigen von kohlensaurem Natron mit gewöhnlicher Phosphorsäure dar. Das phosphorsaure Natron wird in der Chemie und Medicin angewendet.

Kieselsaures Natron.

Anstatt des kohlensauren Kalis oder der Pottasche kann man auch zur Darstellung des Wasserglases, kohlensaures Natron oder Soda verwenden, man erhält dann das kieselsaure Natron, das gleiche Eigenschaften wie das entsprechende Kalisalz zeigt.

Das Glas.

Das Glas gehört ebenfalls zu den kieselsauren Salzen der Alkalien und ist gewöhnlich ein Gemenge verschiedener kieselsaurer Salze. Wesentlich besteht das Glas aus Kieselerde, Natron oder Kali oder auch beiden Basen zugleich; hierzu kommen noch andere Basen, die man theils absichtlich zusetzt, um die Härte des Glases bestimmen zu können, theils aber auch durch unreine angewendete Materialien in die Glasmasse gekommen sind. Nachdem die Substanzen in dem geeigneten Verhältnisse gemischt worden sind, setzt man zu dem Glassatze noch eine Substanz, welche in der Glühhitze Sauerstoff entwickelt und dadurch das Verbrennen der organischen Substanzen, der Kohlentheilchen u. s. w. bewirkt, gewisse gefärbte Oxydule in Oxyde verwandelt und das Glas entfärbt. Solche Substanzen sind das Mangansuperoxyd, die arsenige Säure und der Salpeter. Ersteres verwandelt sich unter Sauerstoffabgabe in Manganoxydul, das sich mit dem Glase zu einer farblosen Masse verbindet; die arsenige Säure wird zu Arsenik reducirt, welcher sich verflüchtigt; der Salpeter hinterläßt Kali, das in die Glasmasse als Bestandtheil eintritt. Oft wendet man

auch, wenn bleihaltiges Glas dargestellt werden soll, die Mennige an, welche in der Hitze ebenfalls Sauerstoff abgiebt.

Zur Darstellung des weißen Glases nimmt man weißen, möglichst eisenfreien Sand oder Quarz, gereinigte Pottasche, Kreide oder Kalk, welche Masse gewöhnlich durch Salpeter entfärbt wird. Eine ähnliche Zusammensetzung hat das englische Kronglas, nur daß man zu dessen Darstellung nicht Pottasche, sondern Soda verwendet. Solche Natrongläser stellt man auch häufig durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem Glaubersalz, Sand, Kalk und Kohlenpulver dar. Beim Schmelzen entzieht die Kohle dem Glaubersalz einen Theil des Sauerstoffs und verwandelt dasselbe in schwefligsaures Natron; die schweflige Säure wird durch die Kieselsäure (Sand) ausgetrieben und es bleibt kieselsaures Natron zurück. Um natronhaltige Gläser darzustellen, setzt man zu dem kalihaltigem Glase, das vermittelst Pottasche dargestellt worden war, Kochsalz; indem das Natron desselben das Kali in der Glasmasse vertritt, bildet sich Natronglas; das Kalium verbindet sich mit dem Chlor zu Chlorkalium, das sich auf der Oberfläche der Masse als sogenannte Glasgalle ausscheidet.

Das grüne oder Bouteillenglas wird aus Sand, Holzasche, den Rückständen von der Bereitung der Seifensiederlauge, ordinären Sodasorten, Schlacken u. s. w. dargestellt. Die grüne oder gelbe Farbe desselben rührt von Metalloxyden, namentlich von Eisenoxydul und Eisenoxyd her.

Das Bleiglas unterscheidet sich von den übrigen durch sein hohes specifisches Gewicht, es beträgt 3—5. Eine Sorte desselben ist das Krystallglas oder Flintglas. Die Substanzen zur Fabrikation dieses Glases sind Bleiglätte oder Mennige, feiner Sand oder gemahlene Feuersteine. Das Flintglas dient seiner starken Strahlenbrechung wegen, zur Verfertigung optischer Gläser.

Das reinste Bleiglas ist der sogenannte Straß oder Pierres de Strass ein völlig klares, leicht schmelzbares Glas, dessen Grund-

masse undurchsichtig ist durch verschiedene Metalloxyde gefärbt wird und die künstlichen Edelsteine bildet.

Farbige Gläser.

Die Grundmasse der farbigen Gläser besteht entweder aus weißem oder aus grünem ordinären Glase, zu denen man Metalloxyde gesetzt hat. Roth erzeugt man durch Goldpurpur (eine Verbindung von Gold mit Zinn), Kupferoxydul und Eisenoxyd. Das Kupferoxydul wird zur Darstellung einer Glasmasse angewendet, die zum Ueberziehen weißer Gläser, als sogenanntes Ueberfangsglas dient. Blau erhält man durch Kobaltoxydul. Violet durch Manganoxyd, welches durch Glühen von Mangansuperoxyd mit Salpeter sich bildet. Grün durch Kupferoxyd und Chromoxyd. Gelb durch Chlorsilber und Antimonoxyd. Schwarz durch Mangansuperoxyd, Kobaltoxydul und Eisenoxyd. Weiß und undurchsichtig durch Zinnoxyd und milchweiß-opalisirend durch Knochenerde.

Das Verhältniß der Basen zu der Kieselsäure im Glas ist sehr veränderlich, setzt man die Sauerstoffmengen der Basen zusammengenommen = 1, so verhält sie sich zu der der Kieselsäure wie 1 : 2, 1 : 4 bis 1 : 8. — Eine Beschreibung des Verfahrens bei der Glasfabrikation wird in dem technologischen Theile folgen.

Verbindungen des Natriums mit Chlor, Jod und Schwefel. Chlornatrium oder Kochsalz. Cl Na.

Die Verbindungen des Natriums mit Chlor, Jod und Schwefel sind denen des Kaliums in Bezug auf die Zusammensetzung und die meisten ihrer Eigenschaften durchaus ähnlich, so daß das von ihnen gesagte auch hier gilt. Ich erwähne daher speciell nur die Verbindung des Natriums mit dem Chlor, das Chlornatrium oder Kochsalz.

Vorkommen des Chlornatriums.

Das Kochsalz findet sich in der Natur in großer Menge als Steinsalz in mächtigen Lagern, dann aufgelöst im Meerwasser, in den Salzquellen und fast allen Mineralwässern. Außerdem kommt es in vielen Pflanzen vor.

Eigenschaften des Chlornatriums.

Das Kochsalz krystallisirt in weißen, luftbeständigen Wür-

feln, die sich in gleicher Menge in kaltem und siedendem Wasser und etwas auch in Alkohol lösen, kein chemisch gebundenes (Krystallwasser), aber etwas mechanisch eingeschlossenes enthalten, weshalb sie beim Erhitzen verknistern, indem dieses Wasser frei wird und die Krystalle zersprengt. Beim Auflösen in Wasser erzeugt es bedeutende Temperaturerniedrigung. Es läßt sich schmelzen und bei hoher Temperatur verflüchtigen. Das Steinsalz unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Kochsalz, daß es große, fast durchsichtige, öfters röthlich gefärbte Stücke bildet, die beim Erhitzen nicht verknistern. Man glaubt deshalb, daß das Steinsalz auf feurigem Wege entstanden sei.

Gewinnung des Chlornatriums. Das Kochsalz kommt häufig als Steinsalz in hinlänglicher Reinheit vor, um sogleich benutzt werden zu können; ist es durch Metalloxyde verunreinigt, so wird es von denselben durch Auflösen und Abdampfen befreit. Die Darstellung des Kochsalzes aus dem Salzquellen beruht darauf, daß man die Soole, welche in hinreichender Menge Kochsalz (ungefähr 18—20 p. Ct.) enthält (siedewürdig ist), sogleich abdampft oder sie dadurch concentrirt, daß man dieselbe gradirt. Zu diesem Zwecke hebt man die Soole mittelst Saugpumpen auf die sogenannten Gradirhäuser, von welchen es als feiner Regen durch Dornen herabfließt und durch die Luft und die vergrößerte Oberfläche, welche es durch die Dornen erhält, einen großen Theil seines Wassers verliert. Außerdem setzt sich an den Dornen der in den Salzquellen stets enthaltene Gyps als sogenannten Dornenstein ab. Das Gradiren ist demnach ein Abdampfungs- und ein Reinigungsproceß. Die nach Umständen ein oder mehreremals gradirte Soole wird bis zu einem gewissen Grade abgedampft, bei welchem das Kochsalz sich ausscheidet und von der Flüssigkeit getrennt wird. In der Mutterlauge bleibt Kochsalz mit Chlormagnesium und Glaubersalz gemengt, sie wird entweder abgedampft und als gelbes Salz oder Viehsalz benutzt oder zur Darstellung von Magnesia oder Glau-

bersalz angewendet. — Aus dem Meerwasser wird an den Küsten Frankreichs, Spaniens, Portugals und anderer südlicher Länder Seesalz gewonnen. Zu diesem Zwecke leitet man das Meerwasser in viele, flache Bassins, in welchen das Wasser durch die Sonnenwärme verdunstet und das Salz zurückläßt. In kalten Ländern stellt man das Salz aus dem Meerwasser durch Gefrieren desselben dar; da gewöhnliches Wasser früher als Salzwasser gefriert, so erhält man anfänglich Eis, was kaum Spuren vom Salz enthält, das zurückbleibende Wasser ist daher sehr salzhaltig und setzt bei geringern Abdampfen schnell Kochsalz ab.

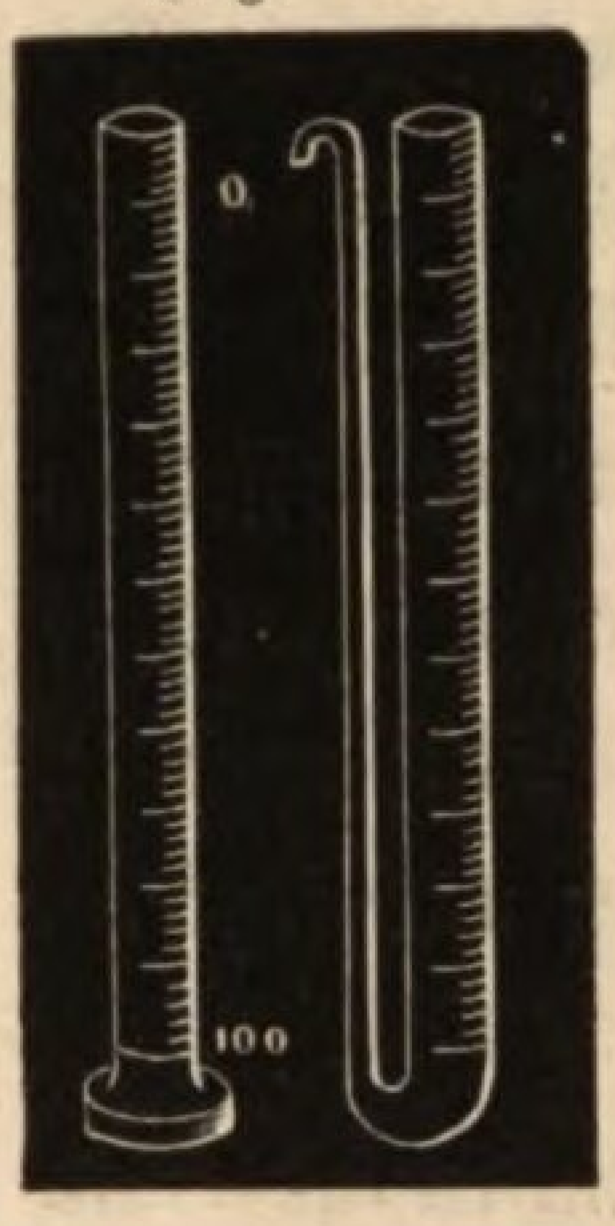
Anwendung des Chlornatriums. Das Kochsalz dient in der Haushaltung als Nahrungs- und Conservationsmittel. Man wendet es ferner an zur Darstellung der Soda, der Salzsäure, zur Glasfabrikation, zur Erzeugung von Glasuren, in der Seifensiederei u. s. w.

Reagentien auf Natron. Das Natron lößt sich in Verbindungen leicht dadurch nachweisen, daß es vor dem Löthrohr die Flamme gelb färbt. In Lösungen entsteht durch Weinsäure und Platinchlorid kein Niederschlag (Unterschied von Kali), wohl aber aus neutralen Lösungen durch eine Lösung von metaantimonsaurem Kali, indem sich ein weißer Niederschlag von metaantimonsaurem Natron erzeugt.

Alkalimetrie. Das im Handel vorkommende kohlensaure Kali (Pottasche) oder Natron enthält viele Unreinigkeiten. Bei dem ungemeinen Verbrauche dieser Körper ist es deshalb von großer Wichtigkeit, den Gehalt dieser Körper an kohlensaurem Kali (KO, CO_2) und kohlensaurem Natron (NaO,CO_2) kennen zu lernen. Das ältere von Descroizilles angegebene Verfahren besteht darin, daß man prüft, wie viel Schwefelsäure erforderlich ist, um mit dem zu prüfenden Salze, der Pottasche oder der Soda, ein neutrales schwefelsaures Salz zu bilden, da man die Menge der Schwefelsäure kennt, die erforderlich ist, um einem gewissen Quantum reinen Alkalis die Kohlensäure zu entziehen und das Salz zu sättigen. Das

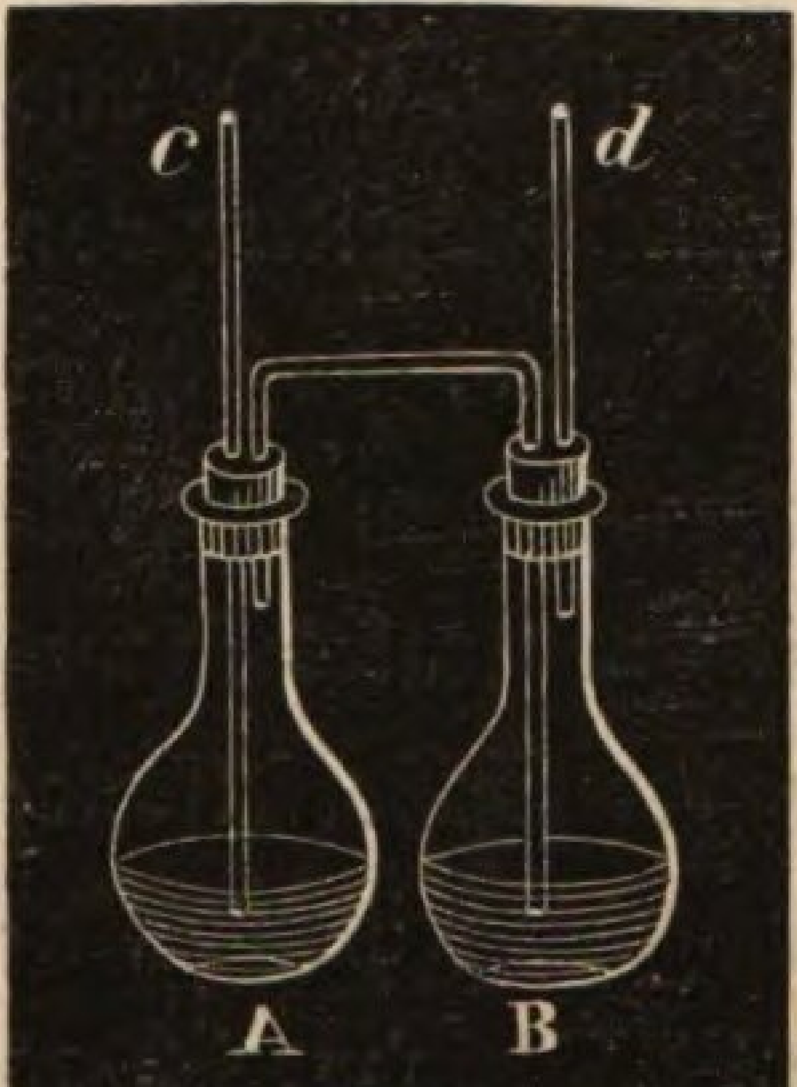
zu diesem Versuche dienende Instrument besteht aus einem Glascylinder von einer der Formen, wie sie die nebenstehende Figur (Fig. 68) zeigt, der in 100 gleiche Theile (Kubikcentimeter) getheilt ist; die Scala zählt von oben nach unten. Man füllt den Cylinder mit verdünnter Schwefelsäure, die genau aus 1 Th. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewichte und 9 Th. Wasser besteht, bis zum Punkte 0 an. Darauf wägt man 4,807 Gr. der zu untersuchenden Pottasche ab, löst diese Menge in siedendem Wasser und setzt zu der Lösung, welche man in ein geräumiges Glas gegossen hat, so lange von der sauren Probeflüssigkeit, bis die Sättigung erfolgt ist. Um diesen Punct genau bestimmen zu können, färbt man die Lösung des Alkalis mit etwas Lakmustinctur bläulich und hört erst dann mit dem Zugießen der sauren Flüssigkeit auf, wenn die Lösung eine weinrothe Farbe anzunehmen beginnt. An der Theilung des Glases sieht man die verbrauchten Grade und berechnet daraus die Menge des in der Pottasche enthaltenen kohlensauren Kalis.

Fig. 68.



Ein anderes Verfahren von Will und Fresenius gründet sich darauf, daß man in einem gewogenen Apparate das zu untersuchende kohlensaure Alkali mit Schwefelsäure übergießt und aus dem Gewichtsverluste, der durch die entwichene Kohlensäure entstanden ist, die Menge des ursprünglich darin enthaltenen kohlensauren Kalis oder Natrons berechnet. Zur Ausführung dieser Methode dient der in beistehender Figur (Fig. 69) dargestellte Apparat. Zwei Kölbchen A und B, werden durch luftdichtschließende Korke durch eine rechtwinklig gebogene Glasröhre verbunden, welche in den Kolben A nur bis durch den Kork, in B aber bis auf den Boden reicht.

Fig. 69.



In jedem Kolben befindet sich noch eine an beiden Seiten offene Glasröhre c und d. In den Kolben A bringt man ein Gemenge des zu untersuchenden Salzes mit etwas mehr Wasser, als zu dessen Lösung erforderlich ist; der Kolben B wird zur Hälfte mit englischer Schwefelsäure angefüllt. Nachdem dies geschehen, verschließt man die obere Oeffnung der Röhre c mit etwas Wachs und wägt den Apparat, darauf zieht man mit den Munde durch die Röhre d etwas Luft aus den Kolben, so daß beim Wegziehen des Mundes einige Tropfen Säure in den Kolben A treten. Die freiwerdende Kohlensäure kann nur durch die Säure in B entweichen, wodurch sie zugleich getrocknet wird. Wenn nach wiederholten Ziehen keine Kohlensäure sich mehr entwickelt, entfernt man das Wachs bei c und saugt längere Zeit bei d, um alle Kohlensäure aus dem Apparate zu entfernen. Durch abermaliges Wägen nach vollständigem Erkalten, erfährt man den Gewichtsverlust, aus welchem die Menge des kohlensauren Alkalis berechnet wird. Stellte man den Versuch mit 6,29 Grammen Pottasche oder 4,84 Grammen Soda an, so zeigen je zwei Centigramme (0,020 Gr.) ein Procent kohlensaures Kali oder Natron an. Es versteht sich von selbst, daß bei diesen Versuchen die Salze vorher sorgfältig getrocknet werden müssen.

Lithium (Li).

(Aequivalent = 6,4; spec. Gewicht ?).

Lithium.

Das Lithium ist von Davy aus dem Lithiumoxyd oder Lithion vermittelst der galvanischen Säure dargestellt worden. Es findet sich in den Mineralien Ambligonit, Petalit und Lepidolith, so wie in einigen Mineralwässern, an Kieselsäure oder Kohlensäure gebunden.

Vorkommen desselben.

Lithion oder Lithiumoxyd. LiO.

Das Lithium verbindet sich mit dem Sauerstoff nur in einem Verhältnisse zu Lithion, LiO. Es ist nur als Hydrat bekannt.

In diesem Zustande bildet es eine weiße, feste, krystallinische Masse, die ätzend schmeckt und stark alkalisch reagirt. Es löst sich in Wasser weit weniger als das Kali und Natron.

Darstellung des Lithions.

Man stellt es auf gleiche Weise, wie das betreffende Kali oder Natron, durch Zersetzen des kohlensauren Natrons mit Aetzkalk dar.

Unter den Verbindungen des Lithiums ist zu erwähnen das kohlensaure Lithion und das Chlorlithium.

Kohlensaures Lithion. LiO, CO_2.

Man erhält das kohlensaure Lithion, wenn man schwefelsaures Lithion mit essigsauren Baryt fällt; es bildet sich schwefelsaurer Baryt, der unlöslich ist und essigsaures Lithion, das aufgelöst bleibt. Durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes erhält man das kohlensaure Salz. Es löst sich in 100 Theilen Wasser, leicht in kohlensäurehaltigem Wasser.

Chlorlithium.

Das Chlorlithium krystallisirt in farblosen Würfeln, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen.

Reagentien auf Lithion.

Das Lithion kann in Verbindungen leicht dadurch erkannt und von dem Kali und Natron unterschieden werden, daß es vor dem Löthrohre die Flamme roth färbt. Diese rothe Färbung wird aber durch die Gegenwart von Natron verdeckt. In Lösungen wird es durch kohlensaures Ammoniak als schwerlösliches kohlensaures Lithion gefällt.

Ammonium (NH_4).

(Aequivalent = 18; spec. Gew. ?.)

Ammonium.

Das Ammonium ist ein aus einem Aequivalent Stickstoff und vier Aequivalenten Wasserstoff bestehender Körper, der noch nicht isolirt, sondern nur in Verbindung mit Quecksilber als Ammoniumamalgam dargestellt worden ist. In allen seinen Verbindungen zeigt das Ammonium die größte Aehnlichkeit mit den Metallen der Alkalien, so daß es am passendsten seine Stelle bei

diesen Metallen findet. Ebenso wie das Kalium nimmt es ein Aequivalent Sauerstoff auf und bildet ein basisches Oxyd, das Ammoniumoxyd, NH_4O. Mit Chlor bildet es eine dem Chlorkalium analoge Verbindung, das Chlorammonium NH_4Cl oder den Salmiak. In seiner Verbindung mit Quecksilber hat man das Ammonium dargestellt, indem man unter Mitwirkung von Quecksilber ein Ammoniumoxydsalz durch die galvanische Säule zerlegte, oder Kaliumamalgam mit Chlorammonium zusammenbrachte; es bildete sich hierbei Chlorkalium und Ammoniumamalgam. Letzteres stellt eine graue, steife, metallglänzende Masse dar. Sie zerlegt sich bald in 2 Volumen Ammoniak und 1 Volumen Wasserstoff, woraus sich die Formel $NH_3 + H$ ergiebt.

Ammoniak (NH_3).

(Aequivalent = 17; spec. Gewicht = 0,591.)

Das Ammoniak findet sich nicht frei, sondern nur an Chlorwasserstoff gebunden als Salmiak unter vulkanischen Sublimationsproducten vor. Es bildet sich ferner bei der Fäulniß und trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper. Das Ammoniak kommt außerdem in den Ausdünstungen einiger Thiere und Pflanzen vor, unter den letzteren führe ich das Chenopodium foetidum an. Es entsteht ferner, wenn man einige Metalle in verdünnter Salpetersäure löst. Außerdem bildet es sich bei allen Oxydationsprocessen, die unter gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Wasser vor sich gehen, auf diese Weise entsteht es im Eisenrost und in Eisenerzen. Wenn man Stickstoffgas und Wasserstoffgas in dem Verhältnisse mit einander mengt, in welchem diese Gase in dem Ammoniak enthalten sind, und durch dieses Gemenge den electrischen Funken schlagen läßt, so findet keine Verbindung statt, setzt man aber noch Sauerstoff und Wasserstoff hinzu, so bildet sich beim Entzünden salpetersaures Ammoniak, ein Salz, Vorkommen des Ammoniaks.

welches nach Gewittern im Regenwasser gefunden wird und durch die Bestandtheile der atmosphärischen Luft und des Wasserdampfes unter Vermittelung des Blitzes gebildet worden ist.

Eigenschaften des Ammoniaks.

Das Ammoniak bildet ein farbloses Gas, das bei — 40 ° oder unter einem Drucke von sieben Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit von 0,76 spec. Gew. wird. Es ist von eigenthümlich stechendem Geruche, der zu Thränen reizt. Sein Geschmack ist ätzend und stark alkalisch; eben so die Reaction auf Pflanzenpigmente. An der Luft ist es nur schwierig zu verbrennen, in Sauerstoff aber verbrennt es zu Wasser, während der Stickstoff frei wird. Wenn man Ammoniakgas durch eine glühende Porcellanröhre leitet oder durch dasselbe electrische Funken schlagen läßt, so wird es in seine Bestandtheile, in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt. Das Ammoniakgas löst sich leicht in Wasser, ein Volumen Wasser löst bei 0 ° 670 Volumen Ammoniak auf; diese Lösung ist unter dem Namen Ammoniakflüssigkeit oder Salmiakgeist bekannt. Es löst sich ebenfalls in Alkohol. Das Ammoniakgas kann sich mit einigen Säuren verbinden, so z. B. mit Schwefelsäure und schwefliger Säure. Die erstere Verbindung ist nicht zu verwechseln mit dem schwefelsaurem Ammoniak (NH_4O, SO_3); man bezeichnet sie zum Unterschiede mit dem Namen **Sulfammon**.

Das Ammoniak verbindet sich erst dann mit Sauerstoffsäuren zu Salzen, wenn es ein Aequivalent Wasser aufgenommen hat.

Darstellung des Ammoniaks.

Man stellt das Ammoniakgas dar, indem man Salmiak mit gebranntem Kalk mengt und in einem Kolben erwärmt. Indem der Kalk auf den Salmiak (NH_4Cl) einwirkt, bildet sich aus dem Chlor des Salmiaks und dem Calcium des Kalkes, Chlorcalcium, während Ammoniak und Wasser entweichen, denn:

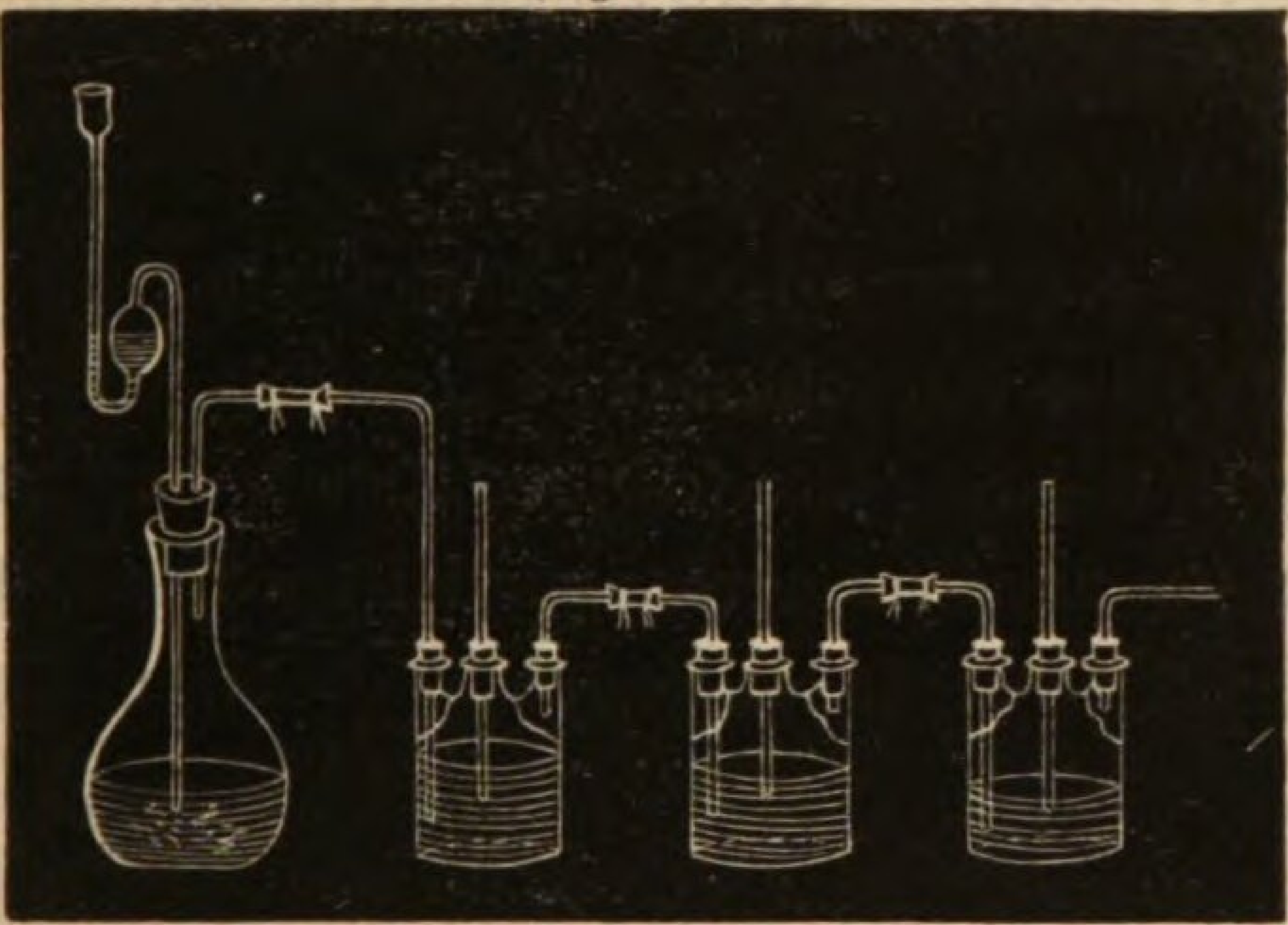
$$NH_4Cl + CaO = CaCl + NH_3,HO.$$

Salmiakgeist oder Ammoniakflüssigkeit.

Will man das Ammoniak als Gas auffangen, so muß dies über Quecksilber geschehen. — Zur Darstellung der Ammoniak=

flüssigkeit bedient man sich des Wassers und wendet zum Auffangen des Gases den Woulff'schen Apparat an (Fig. 70). Der Salmiakgeist

Fig. 70.



ist eine farblose Flüssigkeit von 0,872 spec. Gewichte, die 32 p. Ct. Ammoniak enthält und außerdem alle Eigenschaften des Ammoniakgases zeigt; man bedient sich derselben in den meisten Fällen, in welchen man Ammoniak anzuwenden hat.

Die Verbindungen, welche man unter dem Namen Ammoniaksalze begreift, sind mit diesen Namen nicht richtig bezeichnet, da das Ammoniak sich erst durch Aufnahme eines Aequivalentes Wasser in eine Base verwandelt. Nimmt also NH_3, ein Aequivalent HO auf, so verwandelt es sich dadurch in $NH_3 + HO = NH_4O$ und diese letztere Formel entspricht dem Oxyde des oben erwähnten Radicales, des Ammoniums. Es ist also richtiger den Namen Ammoniaksalze in Ammoniumoxydsalze umzuwandeln, obgleich dem Verständniß und der Richtigkeit der Formel kein Eintrag geschieht. Mögen wir in den Ammoniaksalzen und Ammoniakverbindungen, Ammoniak oder Ammonium annehmen, so wird die Formel, welche diese Verbindungen ausdrückt doch dieselbe bleiben. Ammoniaksalze.

Nach der älteren Theorie, nach welcher Ammoniak in den Verbindungen angenommen wird, schreibt man:

$NH_3 + ClH$ salzsaures Ammoniak, Salmiak,

$NH_3,HO + CO_2$ kohlensaures Ammoniak,

$NH_3 HO + SO_3$ schwefelsaures Ammoniak.

Nach der neueren Theorie, nach welchen in den Verbindungen nicht Ammoniak, sondern das Radical Ammonium existirt, werden dieselben Körper ausgedrückt:

$NH_4 + Cl$ oder $NH_4 Cl$ Chlorammonium,

$NH_4 O + CO_2$ kohlensaures Ammoniumoxyd,

$NH_4 O + SO_3$ schwefelsaures Ammoniumoxyd.

In diesem Werkchen werden wir bei den Namen der Verbindungen die ältere Bezeichnungsweise, aber die neueren Formeln anwenden.

Die anzuführenden Ammoniaksalze sind das kohlensaure Ammoniak, das salpetersaure Ammoniak, das schwefelsaure Ammoniak, das phosphorsaure Natron-Ammoniak, der Salmiak und die Schwefelwasserstoffverbindungen des Ammoniaks.

Kohlensaures Ammoniak, neutrales.

Das Ammoniak verbindet sich mit der Kohlensäure zu neutralem, anderthalb und zweifach kohlensaurem Ammoniak. Das neutrale Salz wird wasserfrei und zwar als Verbindung des Ammoniaks NH_3 mit Kohlensäure erhalten, wenn man beide Körper gasförmig zusammenbringt. Es bildet dann eine weiße krystallinische Masse, die mit Wasser das eigentliche kohlensaure Ammoniak ($NH^4 O, CO_2$) bildet.

Anderthalb kohlensaures Ammoniak.

Das anderthalb kohlensaure Ammoniak, Riechsalz, Hirschhornsalz, flüchtiges Alkali ist diejenige Verbindung, welche man gewöhnlich unter dem Namen kohlensaures Ammoniak versteht. Es stellt eine weiße, krystallinische Masse dar, welche sich leicht in Wasser löst, alkalisch schmeckt, ammoniakalisch riecht und sich an der Luft nach und nach in zweifach kohlensaures Ammoniak verwandelt, da es leichter Ammoniak als Kohlensäure verliert. Es ist ein Doppelsalz, bestehend aus neutralem und zweifach kohlensaurem Natron, $NH_4 O, CO_2 + NH_4 O, 2 CO_2 = 2 NH_4 O + 3 CO_2$.

Gewinnung desselben aus Knochen.

Zu technischen Zwecken stellt man dieses Salz auf verschiedene Weise dar. Gewöhnlich erhitzt man stickstoffhaltige thierische Substanzen, wie Horn, Hufe, Knochen, Fleischabgänge u. dgl. in eisernen Cylindern; dadurch bilden sich gasförmige und flüssige Producte, die in Tonnen aufgefangen werden; zu diesen Producten gehören vorzugsweise Wasser, brenzliches Oel (sogenanntes Hirschhornöl) und kohlensaures Ammoniak. Letzteres setzt sich aus der aufgefangenen Flüssigkeit mit brenzlichem Oele verunreinigt ab. Da man früher zur Darstellung dieses Salzes vorzugsweise Hirschhorn anwendete, so führt dieses Salz den Namen Hirschhornsalz. Um dieses Salz zu reinigen wird es getrocknet und über Thierkohle destillirt. — Man erhält dieses Salz ferner aus dem Harne, in welchem es sich durch Fäulniß in großer Menge bildet, indem ein darin befindlicher Körper, der Harnstoff in kohlensaures Ammoniak übergeht. Durch Destillation des faulen Harns geht Wasser mit kohlensaurem Ammoniak über. — Wenn man Steinkohlen behufs der Darstellung des Leuchtgases in eisernen oder thönernen Cylindern erhitzt, so bildet sich eine nicht unbedeutende Menge Ammoniak, die man erhält, wenn man das Gas durch Schwefelsäure leitet, wodurch sich schwefelsaures Ammoniak bildet. Das schwefelsaure Ammoniak wird mit kohlensaurem Kalk gemischt und erhitzt, kohlensaures Ammoniak sublimirt, während schwefelsaurer Kalk zurückbleibt. — Endlich stellt man das kohlensaure Ammoniak häufig durch Zerlegen des Salmiaks ($NH_4\,Cl$) durch kohlensauren Kalk ($Ca\,O, CO_2$) in der Hitze dar; es bildet sich Chlorcalcium, das in dem Sublimirgefäße zurückbleibt, während anderthalb kohlensaures Ammoniak und freies Ammoniak entweichen, denn:

aus Harn.

aus Steinkohlen.

aus Salmiak.

$$\underbrace{3\,NH_4\,Cl}_{\text{Salmiak.}} + \underbrace{3\,Ca\,O, CO_2}_{\text{kohlensaurer Kalk.}} = (3\,Ca\,Cl) + \underbrace{2\,NH_4\,O, 3\,CO_2 + NH_4\,O.}_{\text{anderthalb kohlens. Ammoniak.}}$$

Anwendung des Salmiaks.

Dieses Salz wird als unreines mit brenzlichem Oel vermisch-

tes, als Hirschhornsalz (Sal cornu cervi oder Ammonium carbonicum pyrooleosum) in der Medicin, zur Darstellung chemischer Präparate und im reinen Zustande in der Kuchenbäckerei zum Auflockern des Teiges anwendet.

Zweifach kohlensaures Ammoniak. $NH_4O, 2CO_2$. Wenn man anderthalb kohlensaures Ammoniak an der Luft liegen läßt, so verflüchtigt sich einfach kohlensaures Ammoniak und zweifach kohlensaures Salz bleibt zurück, denn:

$$2\,NH_4O + 3\,CO_2$$

$$\text{davon abgezogen}\quad NH_4O + CO_2$$

$$\text{bleibt}\quad NH_4O + 2\,CO_2.$$

Das zweifach kohlensaure Ammoniak ist krystallisirbar, ohne Geruch, löslich in Wasser und reagirt nicht alkalisch, wie die beiden vorhergehenden Salze. Dieses Salz findet sich in Südamerika in der Nähe der Guanolager in großer Menge.

Salpetersaures Ammoniak. NH_4O, NO_5. Wie schon erwähnt worden ist, finden sich geringe Menge von salpetersaurem Ammoniak im Regenwasser nach Gewittern. Es krystallisirt in langen sechsseitigen Säulen, ist von scharfem, stechendem Geschmacke und wird an der Luft feucht. Beim Auflösen in Wasser erzeugt es bedeutende Kälte. Wenn es erhitzt wird, so schmilzt es in seinem Krystallwasser und zerfällt darauf in Wasser und Stickstoffoxydul (siehe Seite 104). Es dient zur Bereitung des erwähnten Gases und zur Darstellung von Eis; zu diesem Zwecke bringt man die zugefrierende Flüssigkeit in einem geeigneten zinnernen Gefäße in ein Gemenge des Salzes mit Wasser und befördert die Auflösung des Salzes dadurch, daß man das Gefäß bewegt.

Schwefelsaures Ammoniak. NH_4O, SO_3. Das schwefelsaure Ammoniak krystallisirt ebenfalls in sechsseitigen Säulen und ist von bitterm, stechendem Geschmacke. Bei gelindem Erhitzen entweicht Ammoniak und es bleibt zweifach schwefelsaures Salz zurück; bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Stickstoffgas, Wasser und saures schwefligsaures Ammoniak, welches letztere sich als weißer Dampf verflüchtigt. Es findet sich in der

Natur als Mascagnin und mit schwefelsaurer Thonerde verbunden, in kleiner Menge als Ammoniakalaun. Man erhält dieses Salz, wenn man schwefelsauren Kalk mit kohlensaurem Ammoniak behandelt; es bildet sich schwefelsaures Ammoniak, das in Wasser gelöst wird, und unlöslicher kohlensaurer Kalk. Außerdem stellt man es, wie schon erwähnt wurde, bei der Gasbereitung, als Nebenproduct dar. Das schwefelsaure Ammoniak wird zur Darstellung von Salmiak und von kohlensauren Ammoniak, hauptsächlich aber zur Fabrikation des Alauns angewendet.

Das phosphorsaure Ammoniak ist krystallisirbar, von stechendem Geschmacke und ohne Geruch. In der Hitze wird es zersetzt in sich entwickelndes Ammoniak und zurückbleibende Pyrophosphorsäure. Mit der phosphorsauren Talkerde bildet es ein sehr wichtiges Doppelsalz, und mit dem Natron das phosphorsaure Natron-Ammoniak, mikrokosmisches Salz oder gewöhnlich Phosphorsalz genannt. Dieses Salz findet sich im Harne in großer Menge und wird künstlich dargestellt, indem man phosphorsaures Natron und Salmiak in Wasser löst; es krystallisirt aus dieser Flüssigkeit heraus. Seine Anwendung zu Löthrohrversuchen ist bekannt; sie beruht darauf, daß das Phosphorsalz, welches die Formel: Phosphorsaures Ammoniak. Phosphorsalz.

$$(2\,NaO + HO)\,PO_5 + (2\,NH_4O, PO_5) + 16\,HO$$

hat, in der Hitze Wasser und Ammoniak verliert und als saures phosphorsaures Natron NaO, PO_5 die Eigenschaft hat, durch gewisse Metalloxyde characteristisch gefärbt zu werden, wenn man dieselben mit dem Salze zusammenschmilzt.

Der Salmiak, Chlorammonium, salzsaures Ammoniak, Chlorwasserstoff-Ammoniak ist unstreitig die wichtigste Ammoniakverbindung. Der Salmiak findet sich selten in der Natur als vulcanisches Sublimat auf der Oberfläche und in den Spalten und Höhlungen der Laven. Außerdem kommt er vor im Harne und in dem Kameelmiste. Er krystallisirt in Würfeln oder Octaedern, Salmiak. NH_4Cl.

die gewöhnlich an einander gereiht sind und dann als biegsame Nadeln erscheinen. In der Wärme schmilzt er in seinem Krystallwasser, wenn er auf nassem Wege dargestellt worden war, und sublimirt dann in weißen Dämpfen, die sich an dem obern Theile des Gefäßes, in welchem man den Versuch anstellt, als weißes Mehl absetzen. Er löst sich leicht in Wasser und auch in Alkohol. Früher stellte man ihn ausschließlich aus dem Kameelmiste in Egypten dar; diese Substanz fand sich in großer Menge in der Nähe des Ammontempels, von welchen letzterem es den Namen Ammonsalz, Sal ammoniacus erhielt.

Gewinnung des Salmiaks.

Das Verfahren bei der Darstellung des Salmiaks aus dem Kameelmiste besteht darin, daß man denselben verbrennt und den dadurch erzeugten Ruß, welcher den Salmiak beigemengt enthält, in irdne Töpfe bringt, die nur eine kleine Oeffnung zum Hereinschütten der Masse und zum Entweichen der nicht condensirten Dämpfe haben. Diese Töpfe werden erhitzt und nach vollendeter Operation zerbrochen; an dem obern Theile des Topfes findet man den Salmiak in Gestalt von weißen, halbkugelrunden Broden sublimirt, die halb durchscheinend sind und fasrig krystallinischen Bruch haben. Die jetzt angewendete Methode beruht auf der Zersetzung des rohen kohlensauren Ammoniaks durch schwefelsauren Kalk und Sublimiren des entstandenen, getrockneten schwefelsauren Ammoniaks mit Chlornatrium; es entweicht Salmiak und Glaubersalz bleibt zurück, denn:

$$NH_4O, CO_2 + CaO, SO_3 = CaO, CO_2 + NH_4O, SO_3$$

$$NH_4O, SO_3 + ClNa = NH_4Cl + NaO, SO_3.$$

Anwendung des Salmiaks.

Der Salmiak ist ein geschätztes Arzneimittel, er dient zur Darstellung des Salmiakgeistes und des kohlensauren Ammoniaks, in der Färberei, sowie beim Verzinnen und Löthen.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak. NH_4S.

Das Schwefelwasserstoff-Ammoniak ($SH + NH_3$) oder das Schwefelammonium (NH_4S) kann nur erhalten werden, wenn man 2 Volumen Ammoniakgas mit einem Volumen Schwefel-

wasserstoff bei niederer Temperatur zusammentreten läßt; diese Verbindung ist weiß, fest und krystallisirt. An der Luft geht sie sogleich unter Abgabe von Ammoniakgas in eine gelbe Flüssigkeit, Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, Ammoniumsulfhydrat, oder schlechtweg Schwefelammonium über. Diese Flüssigkeit wird dargestellt, indem man durch verdünnten Salmiakgeist Schwefelwasserstoffgas leitet; die anfangs farblose Flüssigkeit wird nach einiger Zeit gelb, indem sich höhere Schweflungsstufen des Ammoniums bilden. An der Luft oxydirt sich der Wasserstoff als Schwefelwasserstoff zu Wasser, während sich der freigewordene Schwefel in dem Schwefelammonium löst, bei fortgesetzter Einwirkung der atmosphärischen Luft wird sämmtlicher Schwefel durch Sauerstoff ersetzt, der Schwefel scheidet sich aus, und es bleibt nur in der Flüssigkeit Ammoniak gelöst zurück.

Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium. $NH_4S + SH$.

Das Ammoniumsulfhydrat, das wir in der Folge der Kürze wegen stets mit dem Namen Schwefelammonium bezeichnen werden, ist in der analytischen Chemie ein unentbehrliches Reagens, um gewisse Metallgruppen von einander zu trennen. Da diese Verbindung als Sulfosalz betrachtet werden kann, in welchem der Körper NH_4S die Stelle der Base einnimmt, so wird, wenn man das Schwefelammonium mit Schwefelmetallen zusammenbringt, unter denen sich Metalle befinden, deren Sauerstoff- und Schwefelverbindungen sich als Säuren verhalten, das Schwefelammonium sich mit den als Säuren verhaltenden Schwefelmetallen verbinden und derselben auflösen, während die basischen Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben. Auf diese Weise lassen sich Zinn, Antimon, Gold, Platin u. s. w. von Kupfer, Silber, Wismuth, Blei, Quecksilber u. s. w. trennen, indem man das Metallgemenge löst, die Metalle mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle fällt und die letztern mit Schwefelammonium digerirt; Zinn, Antimon u. s. w. lösen sich auf, Kupfer, Silber u. s. w. bleiben zurück. Das Schwefelammonium dient ferner dazu, eine Gruppe

Anwendung dieser Verbindung in der analyt. Chemie.

Metalloxyde, die aus ihrer sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, als Schwefelmetalle niederzuschlagen; die hierher gehörigen Metalloxyde sind die des Eisens, Kobalts, Nickels, Mangans und Zinks. Hätten wir daher z. B. Zinn, Blei und Eisen in eine Lösung, so würden wir, um diese drei Metalle von einander zu trennen, durch die angesäuerte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff leiten; der aus Schwefelzinn und Schwefelblei bestehende Niederschlag müßte abfiltrirt und mit Schwefelammonium digerirt werden, Schwefelzinn würde sich lösen und Schwefelblei zurückbleiben. Aus der von den beiden Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit fällt man darauf das Eisen mittelst Schwefelammonium als Schwefeleisen.

Reagentien auf Ammoniak.

Das Ammoniak läßt sich in Verbindungen dadurch nachweisen, daß man dieselben mit etwas Aetzkalk oder Aetzkali erhitzt; ist Ammoniak vorhanden, so giebt sich dasselbe durch den Geruch oder dadurch zu erkennen, daß ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab über die Flüssigkeit gehalten, weiße Nebel erzeugt, welche sich senken. Diese weißen Nebel entstehen durch Zusammentreten der Salzsäure mit dem Ammoniak, und bestehen aus Salmiak.

Baryum (Ba).

(Aequivalent 68,6; spec. Gewicht unbekannt.)

Baryum.

Das Baryum ist so wie die beiden folgenden Metalle, Strontium und Calcium kaum im metallischen Zustande bekannt.

Eigenschaften und Darstellung.

Die Darstellungsart und die Eigenschaften sind bei allen diesen drei Metallen so übereinstimmend, daß das für das Baryum geltende auch für das Strontium und Calcium gilt. Man erhält das Baryum aus dem Baryumoxydhydrat vermittelst der galvanischen Säule; es entsteht ein Amalgam aus Baryum, welches man vom Quecksilber durch Abdestilliren befreit. Es ist von grauem metallglänzendem Aussehen, nicht flüchtig und hat so große

Verwandtschaft zum Sauerstoff, daß es sich schon an der Luft oxydirt und das Wasser zersetzt. Es ist specifisch schwerer als Schwefelsäure. Seine Verbindungen sind alle durch hohes specifisches Gewicht ausgezeichnet. Das Baryum verbindet sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen, nämlich zu Baryumoxyd oder Baryt, BaO und zu Baryumsuperoxyd, BaO_2.

Das Baryumoxyd findet sich in der Natur mit Schwefelsäure verbunden als Schwerspath oder Baryt, mit Kohlensäure als Witherit in ziemlicher Menge vor. Baryumoxyd oder Baryt. BaO.

In reinem Zustande stellt das Baryumoxyd oder die Barytwerde ein grauweißes, poröses, nicht krystallinisches Pulver dar, das ätzend alkalisch schmeckt. Mit Wasser übergossen erhitzt es sich stark und bildet ein Hydrat, das sich in Wasser ziemlich leicht löst und beim Erkalten der Lösung, dem sogenannten Barytwasser, sich in großen Krystallen ($BaO, HO + 8HO$) ausscheidet. Aus diesen Krystallen läßt sich durch Erhitzen wohl das Krystallwasser, nicht aber das Hydratwasser austreiben. Eigenschaften des Baryts.

Das reine Baryumoxyd stellt man durch Glühen des salpetersauren Salzes oder durch Glühen des kohlensauren Salzes mit Kohle und Oel dar; im ersten Falle entweicht Sauerstoff und salpetrige Säure, im zweiten Kohlenoxyd und Wasser. Krystallisirt oder in Lösung erhält man es leicht, wenn man zu einer Lösung von Schwefelbaryum Kupferoxyd bringt; es fällt Schwefelkupfer zu Boden, während Baryumoxyd aufgelöst bleibt, denn: Darstellung des Baryts.

$$CuO + SBa = CuS + BaO.$$

Das Baryumsuperoxyd wird stets künstlich dargestellt. Es erscheint als grauweißes Pulver, das sich mit Wasser übergossen in ein weißes Hydrat verwandelt. Man erhält es, wenn man über glühendes Baryumoxyd Sauerstoffgas leitet. Es dient zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes (siehe Seite 65). Baryumsuperoxyd. BaO_2.

Unter den Verbindungen des Baryts mit Säuren, den Barytsalzen sind hervorzuheben, der schwefelsaure, kohlensaure Verbindungen des Baryts mit Säuren und des Baryums mit Salzbildern.

und salpetersaure Baryt, sowie von den Verbindungen des Baryums mit den Salzbildern, das Chlorbaryum und das Schwefelbaryum.

Schwefelsaurer Baryt. BaO, SO_3.

Der schwefelsaure Baryt kommt in der Natur als Schwerspath in großer Menge vor. Als Schwerspath erscheint er in geschobenen vierseitigen Tafeln von 4,1—4,7 spec. Gewichte krystallisirt. Künstlich dargestellt bildet er ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das für sich in der Wärme nicht zersetzt werden kann; mit organischen Substanzen gemengt und erhitzt, findet eine Reduction zu Schwefelbaryum statt. Der schwefelsaure Baryt ist in Wasser vollkommen unlöslich. Man erhält ihn stets, wenn man ein lösliches Barytsalz, z. B. schwefelsauren Baryt mit einem schwefelsauren Salze, z. B. schwefelsaurem Natron zusammenbringt ($BaO, NO_5 + NaO, SO_3 = NaO, NO_5 + BaO, SO_3$). Seines häufigen Vorkommens wegen dient der schwefelsaure Baryt zur Darstellung der meisten übrigen Barytpräparate; im fein gemahlenen Zustande wird er als Zusatz zum Bleiweiß angewendet. Die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser und Säuren benutzt man, um in einer Substanz die Schwefelsäure oder die Baryterde quantitativ zu bestimmen; im ersten Falle setzt man ein lösliches Barytsalz, im zweiten verdünnte Schwefelsäure hinzu. Wollte man z. B. in einer Flüssigkeit die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure kennen lernen, so würde man ein lösliches Barytsalz zusetzen so lange, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, den Niederschlag abfiltriren, auswaschen, trocknen und nach vollkommenem Trocknen und Glühen wägen; das Gewicht dieses aus schwefelsaurem Baryt bestehenden Niederschlags sei 1,02 Gramme (= 1 Gramme 2 Centigramme), so ist folgender Ansatz zu machen, um zu erfahren, wie viel Schwefelsäure in diesem Niederschlage enthalten ist:

das Aequivalent des schwefelsauren Baryts = 116,6 ver-

hält sich zum Aequivalent der Schwefelsäure = 40, wie die gefundene Menge schwefelsauren Baryts = 1,02, zu X.

$$116,6 : 40 = 1,02 : X$$

$$X = 0,349.$$

In der Flüssigkeit waren demnach enthalten 0,349 Gramme (= 349 Milligramme) Schwefelsäure.

Der kohlensaure Baryt kommt in der Natur, besonders in England in dem Mineral Witherit vor, das sich in weißen rhombischen Säulen, oder auch in krystallinischen, derben und strahligen Massen findet. Künstlich dargestellter kohlensaurer Baryt erscheint als weißes Pulver, das in Wasser fast unlöslich ist (es erfordert 4300 Th. kaltes und 2300 Th. siedendes Wasser zu seiner Lösung), sich aber leicht in kohlensäurehaltigem Wasser und in allen Säuren, ausgenommen in Schwefelsäure, unter Aufbrausen löst. Man stellt den kohlensauren Baryt dar, indem man Chlorbaryum mit kohlensaurem Ammoniak fällt; es bildet sich kohlensaurer Baryt, der zu Boden fällt, während Salmiak aufgelöst bleibt ($Cl\,Ba + NH_4\,O, CO_2 = Ba\,O, CO_2 + NH_4\,Cl$), oder indem man feingepulverten Schwerspath mit Pottasche gemengt stark glüht; es bildet sich unlöslicher kohlensaurer Baryt und lösliches schwefelsaures Kali, das man durch siedendes Wasser entfernt ($Ba\,O, SO_3 + KO, CO_2 = Ba\,O, CO_2 + KO, SO_3$). Der kohlensaure Baryt wird zur Darstellung anderer Barytpräparate; in der chemischen Analyse zur Aufschließung von alkalihaltigen Mineralien und endlich auch als Rattengift benutzt. Kohlensaurer Baryt. $Ba\,O, CO_2$.

Der salpetersaure Baryt wird nur künstlich dargestellt. Er krystallisirt in wasserfreien halbdurchsichtigen Octaedern, die in der Rothglühhitze schmelzen und sich zersetzen, wobei Baryterde zurückbleibt. Der salpetersaure Baryt dient als Reagens auf Schwefelsäure in Fällen, in welchen das Chlorbaryum nicht anwendbar ist; außerdem findet er, wiewohl selten, in der Feuerwerkerei, zur Erzeugung eines grünen Feuers, Anwendung. Salpetersaurer Baryt. $Ba\,O, NO_5$.

Chlorbaryum. $Cl\,Ba$.

Das Chlorbaryum, der salzsaure Baryt ist ebenfalls, wie die vorhergehende Verbindung, ein Kunstproduct. Es krystallisirt in vierseitigen Tafeln mit 2 Aequivalenten Krystallwasser, löst sich in Wasser zu einer salzig bitterlich schmeckenden Flüssigkeit, ist in Alkohol nur wenig löslich und verändert sich an trockner Luft nicht. Man erhält das Chlorbaryum entweder durch Zersetzen des Schwefelbaryums mittelst Salzsäure, wobei Schwefelwasserstoffgas entweicht, während Chlorbaryum zurückbleibt ($S\,Ba + Cl\,H = SH + Cl\,Ba$), oder durch Zersetzen des kohlensauren Baryts mit Salzsäure. Ferner stellt man es dar durch Glühen von Schwerspath, Chlorcalcium und Ruß; die Masse wird nach dem Glühen mit Wasser ausgezogen; Chlorbaryum löst sich auf, Schwefelcalcium bleibt zurück ($Ba\,O, SO_3 + Ca\,Cl + 4\,C = Ca\,S + Ba\,Cl + 4\,CO$). Das Chlorbaryum wird vorzugsweise als Reagens auf Schwefelsäure angewendet.

Schwefelbaryum. SBa.

Das Schwefelbaryum ist nur in sofern wichtig, als es durch Reduction des Schwerspathes mittelst Kohle ($Ba\,O, SO_3 + 4\,C = 4\,CO + S\,Ba$) erhalten, den Ausgangspunkt für alle Barytpräparate bildet.

Reagentien auf Baryt.

Baryt kann in allen Lösungen dadurch leicht erkannt werden, daß durch Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure ein weißer Niederschlag entsteht, der weder in Salpetersäure oder Salzsäure, noch in siedendem Wasser gelöst werden kann. In neutralen Barytlösungen entsteht durch Kieselfluorwasserstoffsäure ein körniger Niederschlag, aus Kieselfluorbaryum bestehend (Unterschied von Strontian). Ein Barytsalz mit einigen Tropfen Salzsäure und Alkohol übergossen, ertheilt beim Anzünden des letzteren demselben eine grünlich gelbe Färbung der Flamme.

Strontium (Sr).

(Aequivalent = 43,8; spec. Gewicht unbekannt.)

Das **Strontium** wird auf dieselbe Weise wie das Baryum dargestellt; es ist dem letztern sehr ähnlich und unterscheidet sich von demselben hauptsächlich durch sein geringeres specifisches Gewicht. Ebenso wie das Baryum verbindet sich das Strontium mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen und bildet das **Strontiumoxyd** oder die **Strontianerde**, SrO und das **Strontiumsuperoxyd** SrO_2. Strontium, Eigenschaften und Darstellung.

Die **Strontianerde** kommt mit Schwefelsäure verbunden als Cölestin und mit Kohlensäure verbunden als Strontianit vor. Im wasserfreien Zustande stellt sie ein weißliches, nicht krystallinisches Pulver dar, das sich in Wasser ziemlich leicht, doch schwieriger als der Baryt löst, und aus der heißen gesättigten Lösung, dem sogenannten Strontianwasser, als Hydrat heraus krystallisirt. Diese Krystalle haben die Zusammensetzung SrO, HO + 9 HO. Außerdem verhält sich die Strontianerde wie die Baryterde. Aehnliches gilt auch vom **Strontiumsuperoxyd**, das man durch Behandeln der Strontianerde mit Wasserstoffsuperoxyd darstellt. Die Strontianerde stellt man aus dem Cölestin eben so dar, wie den Baryt aus dem Schwerspath. Strontiumoxyd oder Strontianerde. SrO.

Unter den Verbindungen sind hervorzuheben **die schwefelsaure, die kohlensaure** und **die salpetersaure Strontianerde** und **das Chlorstrontium**. Verbindungen der Strontianerde mit den Säuren und des Strontiums mit den Salzbildern.

Die **schwefelsaure Strontianerde** kommt in der Natur als **Cölestin** ziemlich häufig vor. Der Cölestin findet sich in fasrigen, krystallinischen Massen, meistens von blauer Farbe von 3,8—3,96 specifischem Gewicht vor. Künstlich dargestellt bildet die schwefelsaure Strontianerde ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich ähnlich wie der schwefelsaure Baryt verhält, nicht Schwefelsaure Strontianerde. SrO, SO_3.

aber so unlöslich ist. Man erhält diese Verbindung, wenn man ein lösliches Strontiansalz mit der Lösung eines schwefelsauren Salzes zusammenbringt.

Kohlensaure Strontianerde. SrO, CO_2.

Die kohlensaure Strontianerde kommt in dem Mineral Strontianit in geraden rhombischen Säulen von 3,6 spec. Gewichte vor. Künstlich dargestellt erscheint diese Verbindung als weißes Pulver, das sich in Wasser fast nicht löst. Man stellt letzteres dar, indem man eine Lösung von salpetersaurer Strontianerde mit kohlensaurem Natron fällt, und den entstandenen Niederschlag auswäscht und trocknet ($Sr O, NO_5 + Na O, CO_2 = Sr O, CO_2 + Na O, NO_5$).

Salpetersaure Strontianerde. SrO, NO_5.

Die salpetersaure Strontianerde wird nur künstlich durch Behandeln von kohlensaurer Strontianerde mit Salpetersäure dargestellt. Sie krystallisirt ohne Wasser in Octaedern; bei niederer Temperatur krystallisirt sie mit 5 Aequivalenten Wasser.

Chlorstrontium. Cl Sr.

Das Chlorstrontium ist ebenfalls nur Kunstproduct. Es krystallisirt in langen, prismatischen Nadeln mit 6 Aequiv. Wasser verbunden, welche aus der Luft Feuchtigkeit an sich ziehen und zerfließen. Es löst sich ziemlich leicht in Alkohol und ertheilt der Flamme desselben eine purpurrothe Färbung.

Anwendung zu rothem Feuer.

Der oben erwähnten Eigenschaft wegen, der Flamme eine schöne rothe Färbung zu ertheilen, benutzt man das Chlorstrontium zur Erzeugung einer rothen Alkoholflamme und die salpetersaure Strontianerde zur Darstellung des rothen Feuers, welwelches man erhält, wenn man 40 Th. salpetersaure Strontianerde, 25 Th. chlorsaures Kali und 15 Th. Schwefel feucht mischt und das Pulver nach dem Trocknen mit 54 Th. Schwefelantimon und $1\frac{1}{2}$ Th. Kohle mengt.

Reagentien auf Strontian.

Das Strontian läßt sich in allen Lösungen dadurch nachweisen, daß in ihnen, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind, durch Schwefelsäure ein weißer Niederschlag hervorgebracht wird, der aus schwefelsaurer Strontianerde besteht. Kieselfluorwasserstoff-

säure erzeugt keinen Niederschlag (Unterschied vom Baryt). Die rothe Färbung der Alkoholflamme kann ebenfalls zur Unterscheidung des Strontians dienen.

Calcium (Ca).

(Aequivalent = 20,0; spec. Gew. unbekannt.)

Calcium, Eigenschaften und Darstellung.

Auch das **Calcium** wird wird wie das Baryum und Strontium dargestellt. Es ist ein silberweißes Metall, das sich an der Luft schnell zu Kalkerde oxydirt. Mit dem Sauerstoff verbindet es sich zu **Calciumoxyd**, **Kalkerde** oder **Kalk** CaO und zu **Calciumsuperoxyd** CaO_2.

Kalk. CaO.

Das **Calciumoxyd** oder der **Kalk** findet sich im Mineralreiche sehr häufig, aber nie rein, sondern an Schwefelsäure (Gyps), Kohlensäure (Kreide), Kieselsäure u. s. w. gebunden vor. In dem Pflanzenreiche und Thierreiche findet sich der Kalk ebenfalls in reichlicher Menge; er bildet unter andern einen wesentlichen Bestandtheil der Knochen.

Vorkommen des Kalkes.

Brennen des Kalkes.

Der **Kalk** findet sich in großer Menge in dem Kalkstein, der aus Kalk und Kohlensäure besteht. Wird dieser Kalkstein in besonderen Oefen, den **Kalköfen**, so erhitzt, daß die atmosphärische Luft Zutritt hat, so geht die Kohlensäure fort und es bleibt Calciumoxyd als **gebrannter Kalk** zurück. In diesem Zustande bildet der Kalk eine harte poröse Masse, die Wasser mit großer Begierde aufsaugt und bei fortwährendem Besprengen mit Wasser sich damit unter Entwickelung von vieler Wärme verbindet, durch welche ein großer Theil des Wassers in Dampf verwandelt wird. Während des Besprengens des gebrannten Kalkes mit Wasser quillt derselbe auf und zerfällt dann zu einem weißen Pulver, das aus einer chemischen Verbindung des Kalkes mit Wasser, dem **Kalkhydrat**, CaO, HO besteht. Das erwähnte Verfahren

Löschen des Kalkes.

nennt man das Löschen des Kalkes und das Kalkhydrat gelöschten Kalk.

Kalkhydrat. CaO, HO. Das Kalkhydrat erscheint als weißes, zartes Pulver von laugenhaftem Geschmacke, in der Rothglühhitze giebt es sein

Eigenschaften desselben. Wasser ab und kann dann selbst in der Hitze des Knallgasgebläses nur unvollkommen geschmolzen werden. Mit Wasser zusammengerührt bildet das Kalkhydrat den Kalkbrei, der bei noch größerer Verdünnung die Kalkmilch giebt. Es löst sich etwas in

Kalkwasser. Wasser und bildet dann das Kalkwasser, das man erhält, wenn man Kalkmilch schnell filtrirt. Das Kalkwasser zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an und muß deßhalb in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Beim Erhitzen trübt es sich, indem sich Kalk ausscheidet; daraus folgt, daß der Kalk in kaltem Wasser leichter als in heißem löslich ist.

Anwendung des Kalkes. Der Kalk ist einer der am häufigsten bei chemischen und technischen Operationen angewendeten Körper. Er dient wegen seiner Eigenschaft, die Kohlensäure heftig an sich zu ziehen, zur Darstellung des Aetzkalis und Aetznatrons (siehe Seite 175), ferner zur Bereitung des Chlorkalkes und des Salmiakgeistes, zum Klären, in der Färberei und in der Gerberei, vor allem aber als Mörtel.

Mörtel. Eben so wie der Leim zwei Holzstücke so verbindet, daß die Holzstücke eher zerreißen, als daß das Holz vom Leim losläßt, ebenso dient auch der Mörtel dazu, zwei Steine zu einem Ganzen zu vereinigen. Läßt man Kalkbrei an der Luft stehen, so verwandelt sich derselbe unter Wasserverlust in das Kalkhydrat, in eine feste Masse. Darauf, daß man den Kalkbrei zwischen poröse Sand- oder Ziegelsteine bringt, welche dem Brei das Wasser entziehen und durch das zurückbleibende Kalkhydrat vereinigt werden, beruht das Mauern, oder die Anwendung des Kalkes als Baumaterial. Man unterscheidet Luftmörtel und hydraulischen Mörtel.

Luftmörtel. Indem Kalkbrei an der Luft austrocknet, verringert er sein Volumen bedeutend; um den nachtheiligen Einfluß des Zusam-

menschwindens zu vermeiden, mengt man den Brei mit Sand und trägt dann diesen Brei auf die Steine auf. Da durch die Einwirkung des Wassers der Kalk nach und nach aus dem erhärteten Mörtel ausgezogen werden kann, so läßt sich derselbe nur bei Bauten, die mit Wasser nicht in Berührung kommen, anwenden. Er wird daher Luftmörtel genannt. Mit der Zeit zieht der Mörtel Kohlensäure aus der Luft an und bildet eine Verbindung von Kalkhydrat mit kohlensaurem Kalk.

Es giebt gewisse Kalkarten, die nach dem Brennen mit Wasser gelöscht einen Brei geben, der unter dem Wasser erhärtet und deßhalb zu Bauten, die dem Wasser ausgesetzt sind, angewendet werden. Diese Kalkarten enthalten ungefähr 20% Thon (kieselsaure Thonerde). Man nennt diesen Kalk hydraulischen Kalk. Wird derselbe als Brei mit Sand gemengt, so bildet er den hydraulischen Mörtel. Letzterer nimmt mit der Zeit die Härte des Kalksteins an; es ist anzunehmen, daß die Kieselerde des Thons sich mit dem Kalk unter Mitwirkung des Wassers chemisch verbindet. Hydraulischer Mörtel.

Mit dem Namen Cement belegt man künstlich dargestellten hydraulischen Mörtel oder vielmehr ein aus kieselerde- und thonhaltigen Substanzen bestehendes Gemenge, das zum Kalkhydrat gemischt den hydraulischen Mörtel erzeugt. Die vorzüglichsten als Cement dienenden Substanzen sind der Traß und die Puzzuolane. Der Traß ist ein bimssteinähnliches Product vulcanischen Ursprungs, das sich in der Gegend des Laacher Sees in den dem Rheine zuziehenden Thälern in großer Menge findet. Die Puzzuolane ist ein ähnlicher Körper, der in Puzzuolo bei Neapel vorkommt. Beide Körper werden auch mit dem Namen Tuff belegt. Zu Pulver gemahlen und mit Kalkbrei gemengt bildet er schon den seit dem dritten Jahrhundert bekannten Wassermörtel. Ehemals wurden aus demselben Quadersteine gehauen, die man oft noch in den Mauern alter Festungen und Kirchen bemerkt. Cement. Traß. Puzzuolane.

Calciumsuperoxyd. CaO_2. Das Calciumsuperoxyd erhält man durch Zusammenbringen von Kalkwasser mit Wasserstoffsuperoxyd.

Verbindungen des Kalkes mit Säuren und des Calciums mit Salzbildern. Die hauptsächlichsten Verbindungen des Kalks mit Säuren sind der kohlensaure Kalk, der schwefelsaure Kalk, der phosphorsaure Kalk, der unterchlorigsaure Kalk oder Chlorkalk, die Verbindungen des Calciums mit den Salzbildern, das Schwefelcalcium, Chlorcalcium und Fluorcalcium.

Kohlensaurer Kalk. CaO, CO_2. Der kohlensaure Kalk bildet im Mineralreiche große Gebirgszüge. Im Thierreiche findet er sich in den Eierschalen, Muscheln und Austernschalen, mit phosphorsaurem Kalk verbunden in den Knochen. In dem Pflanzenreiche kommt kohlensaurer Kalk nicht vor, die Quantität desselben, welche man nach dem Verbrennen der Pflanzen in der Asche findet, rührt von der Zerstörung pflanzensaurer Salze, wie des oxal- und weinsauren Kalkes her. — Der kohlensaure Kalk kommt in dem Mineralreiche vor als Marmor, Kalkspath, Arragonit, Kalkstein, Kreide, Mergel und ist entweder krystallisirt wie der Kalkspath, krystallinisch wie der Marmor oder amorph wie die Kreide.

Der krystallisirte kohlensaure Kalk kommt in zwei verschiedenen Krystallformen, nämlich in Rhomboëdern als Kalkspath oder in sechsseitigen Säulen als Arrangonit vor.

Marmor. Der Marmor findet sich von grobem Korn bis ins höchst Feinkörnige, er ist entweder weiß oder gefärbt, fleckig und durchscheinend. Er dient seiner Härte wegen zu Bildhauerarbeiten und architectonischen Werken, sowie zur Darstellung von reinem Kalk und zur Entwickelung von Kohlensäure. Der Marmor ist als eine Anhäufung kleiner Kalkspathkrystalle zu betrachten. Er hat das Eigenthümliche, daß sich in ihm nie Versteinerungen finden.

Kalkstein. Der Kalkstein kommt in Uebergangs- und Flötzgebirgen vor. Er besteht zum größten Theile aus Thierüberresten, welche

durch krystallinische kohlensaure Kalkerde zusammengehalten werden; er enthält außer kohlensaurem Kalk, Thon und kohlensaure Talkerde. Man benutzt den Kalkstein zum Kalkbrennen, zuweilen auch als Baustein. Eine besonders dichte Art des Kalksteins ist der lithographische Stein, der in horizontalen Platten von verschiedener Stärke bricht. Die Anwendung dieses Steines zur Lithographie beruht darauf, daß man auf die glatte Oberfläche des Steines die abzudruckende Zeichnung oder Schrift mit lithographischer Kreide, einer aus Wachs, Seife und Rus bestehenden Substanz, aufträgt. Nur die Zeichnung nimmt dann die Druckerschwärze an, während die nicht bezeichneten Theile, welche man mit Gummiwasser feucht erhält, weiß bleiben. Lithographischer Stein.

Kreide ist erdiger kohlensaurer Kalk, der etwas Thon und Spuren von Eisenoxydul enthält. Sie dient zum Schreiben, Zeichnen, als Anstrichsfarbe, so wie zuweilen zum Kalkbrennen. Ist die Menge des in der Kreide enthaltenen Thones beträchtlich, so entsteht daraus der Mergel, der als Kalkmergel im Flötzgebirge oder auch im aufgeschlemmten Lande zwischen Thon- und Sandschichten oder als Sandmergel, d. h. Kalkmergel mit Sand gemengt, vorkommt. Kreide und Mergel.

Kohlensaurer Kalk ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber leicht in kohlensäurehaltigem, indem sich doppelt kohlensaurer Kalk ($CaO + 2\,CO_2$) bildet. In diesem Zustande kommt er in der Natur in Mineralquellen und Quellwässern oft in solcher Menge vor, daß dieselben den kohlensauren Kalk entweder als Kalkspath oder krystallinisch als Tropfstein in Stalaktiten und Stalagmiten absetzen. Fließt Wasser, welches doppelt kohlensauren Kalk enthält über Körper, wie z. B. Aeste, so werden dieselben mit einer Kruste von kohlensaurem Kalk überzogen, man nennt diesen Absatz Sprudelstein. Der aus Dampfkesseln sich absetzende Pfannenstein besteht häufig aus kohlensaurem Kalk. Tropfsteine. Sprudelstein.

Man erhält den kohlensauren Kalk künstlich, wenn man zu Künstlicher kohlensaurer Kalk.

der Lösung eines Kalksalzes z. B. des Chlorcalciums (Cl Ca), kohlensaures Natron (NaO,CO_2) setzt; es fällt ein weißer voluminöser Niederschlag zu Boden, während Chlornatrium gelöst bleibt.

$$ClCa + NaO,CO_2 = CaO,CO_2 + NaCl.$$

Dieser voluminöse Niederschlag geht aber bald in ein dichtes Pulver über, das unter dem Mikroskope aus kleinen Kalkspathkrystallen (Rhomboedern) bestehend, erscheint. Fällt man aber eine siedende Lösung von Chlorcalcium mit einer ebenfalls siedenden Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man ein dichtes Pulver, das unter dem Mikroskop die Krystallform des Arragonits zeigt.

Der kohlensaure Kalk bildet mit der kohlensauren Talkerde den Dolomit oder Bitterspath und mit dem kohlensauren Natron den Gay-Lüssit.

Schwefelsaurer Kalk. CaO, SO_3.

Der schwefelsaure Kalk findet sich in der Natur in großer Menge und bildet im Mineralreiche im wasserfreien Zustande den Anhydrit, im wasserhaltigen Zustande den Gypsspath (Frauen- oder Marienglas), den Fasergyps, Alabaster, und die Gypserde. Der wasserhaltige schwefelsaure Kalk enthält stets zwei Aequivalente Wasser (CaO,SO_3 + 2 HO); unter hohem Drucke, wie in einem Dampfkessel erhält man Krystalle, welche ein halbes Aequivalent Wasser enthalten (2 CaO,SO_3 + HO).

Eigenschaften des schwefels. Kalkes.

Der schwefelsaure Kalk ist in ungefähr vierhundert Theilen Wasser löslich, aus dieser Lösung setzt er sich bei langsamen Verdunsten in schönen Krystallen ab, die wir besonders schön an dem Dornstein der Gradierhäuser bemerken können. Wird wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk erwärmt, so verliert er sein Wasser und es bleibt wasserfreies Salz zurück. Wenn man den entwässerten und gepulverten Gyps mit Wasser anrührt, so wird der Brei unter Wärmeentwickelung und Bindung von zwei Aequivalenten Wasser, fest. Dieser Eigenschaft wegen, benutzt man den Gyps zu Abgüssen (Gypsstuck, Stucco). Im Großen wird der Gyps in eigenen Oefen erhitzt oder gebrannt. Ist der Gyps zu stark

Gyps.

erhitzt worden, so verbindet er sich nicht wieder mit Wasser. Wenn man den gebrannten Gyps mit Alaunlösung tränkt und abermals brennt, so erhält man einen Gyps, der nach dem Anrühren mit Wasser, die Härte des Marmors annimmt; gleiches geschieht, wenn man den Gyps mit einer verdünnten Lösung von Wasserglas (kieselsaurem Kali) anrührt oder die schon angefertigten und getrockneten Abgüsse in eine Lösung von Wasserglas bringt. In beiden Fällen beruhet die Härtung darauf, daß sich eine Verbindung der Thonerde und der Kieselerde mit dem Kalk (thonsaurer und kieselsaurer Kalk) bildet. Gyps zu Abgüssen,

Außer der erwähnten Anwendung, benutzt man den Gyps zur Darstellung von Salmiak und als Düngemittel. In letzterer Beziehung wirkt der Gyps als Nahrungsmittel und als Reizmittel. Solche Pflanzen, für die Kalk ein wesentlicher Bestandtheil ist, nennt man Kalkpflanzen, zu ihnen gehören die Kleearten und die Hülsenfrüchte. Als Nahrungsmittel geht der Gyps in die Pflanzen über entweder in Wasser gelöst oder erst zu Schwefelcalcium reducirt und dann gelöst. In Verbindung mit den anderen im Boden enthaltenen mineralischen Bestandtheilen dient der Gyps als Reizmittel. Nach Liebig und Spazier beruht die günstige Einwirkung des Gypses auf die Vegetation darauf, daß der Gyps Ammoniak absorbirt, welches außerdem, auf einem nicht gegypsten Boden, mit dem Wasser wieder verdunstet wäre. Das bei der Fäulniß sich entwickelnde, so wie in der Atmosphäre enthaltene Ammoniak wird fixirt, es zerlegt sich mit dem Gypse in der Weise, daß schwefelsaures Ammoniak, ein bei der gewöhnlichen Temperatur nicht flüchtiges Salz, und zweifach kohlensaures Ammoniak das Resultat der Zersetzung ist, denn: als Düngemittel.

$$\underbrace{CaO, SO_3}_{\text{Gyps}} + \underbrace{NH_4O, 2\,CO_2}_{\text{zweifach kohlens. Ammoniak}} = \underbrace{CaO, 2\,CO_2}_{\text{zweifach kohlens. Kalk}} + \underbrace{NH_4O, SO_3}_{\text{schwefels. Ammoniak.}}$$

Phosphorsaurer Kalk.

Der Kalk geht mit der Phosphorsäure drei Verbindungen ein, diese Verbindungen sind 1) ein basisches Salz, das auf ein Aequiv. Phosphorsäure drei Aequiv. Base, 2) ein neutrales Salz, das zwei Aequiv. Base und ein Aequiv. Wasser und endlich 3) ein saures Salz, das ein Aequiv. Base und zwei Aequiv. Wasser enthält.

Das basische Salz. $PO_5 + 3 CaO$.

Der basisch phosphorsaure Kalk bildet einen Hauptbestandtheil der Knochen und kommt außerdem in verschiedenen flüssigen und festen Theilen des thierischen Organismus vor. Er findet sich ferner in dem Mineralien Phosphorit und Apatit. Nach Berzelius ist die Formel des phosphorsauren Kalkes der Knochen $8 CaO + 3 PO_5$. Man erhält diese Verbindung im unreinen Zustande aus den Knochen, wenn man dieselben calcinirt, bis alle organischen Substanzen zerstört sind. Sie bildet dann die sogenannte Knochenerde, welche eine grauweiße, in Wasser unlösliche, in den meisten Säuren lösliche Masse darstellt. Man wendet sie zur Fabrikation der Phosphorsäure und des Phosphors, und zur Erzeugung eines Milch- oder Beinglases an. Künstlich erhält man diese Verbindung durch Fällen von phosphorsaurem Natron mit überschüssiger ammoniakalischer Chlorcalciumlösung.

Das neutrale Salz. $PO_5 + 2 CaO, HO$.

Der neutrale phosphorsaure Kalk wird erhalten, wenn man eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron tropfenweise mit einer Chlorcalciumlösung vermischt; er findet sich ferner in der Natur in einigen Mineralquellen in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst.

Das saure Salz. $PO_5 + CaO, 2 HO$.

Den sauren phosphorsauren Kalk erhält man, wenn Knochenerde in Salzsäure gelöst wird, die Verbindung krystallisirt beim Erkalten in Blättchen heraus, die sich in Wasser sehr leicht lösen.

Unterchlorigsaurer Kalk oder Chlorkalk. CaO, ClO.

Der reine unterchlorigsaure Kalk ist von keiner Wichtigkeit, wohl aber die Verbindung desselben mit Chlorcalcium, welche

unter dem Namen Chlorkalk, Bleichkalk oder Bleichpulver bekannt ist. Der Chlorkalk wirkt ebenso wie das freie Chlorgas bleichend und hat vor letzterem den großen Vorzug, daß in einem kleinen Volumen eine große Menge Chlor verdichtet ist. Der Chlorkalk erscheint als weißes Pulver, das sich an der Luft nach und nach zersetzt; es entweicht unterchlorigsaures Gas und kohlensaurer Kalk bleibt zurück. Mit Wasser läßt sich derselbe zu einem zarten Brei reiben, in einer größeren Menge desselben löst er sich fast gänzlich auf.

Man stellt den Chlorkalk dar, indem man Chlorgas aus Mangansuperoxyd, Kochsalz und Schwefelsäure (siehe Seite 115) entwickelt und das Chlorgas in Kalk leitet, der sich in Wasser zertheilt befindet, oder das Chlorgas über gelöschten Kalk leitet, der in einer besondern Kammer auf Brettern schichtenweise ausgebreitet ist. Das Leiten von Chlorgas wird so lange fortgesetzt, als noch Chlorgas absorbirt wird. Der Vorgang bei der Bildung des Chlorkalks ist folgender. Indem Chlorgas mit Kalkhydrat zusammenkommt, verbindet sich ein Theil des Sauerstoffes des Kalkes mit der Hälfte des Chlors zu unterchloriger Säure, die mit dem unzersetzten Kalk unterchlorigsauren Kalk bildet, während das übriggebliebene Chlor mit dem Calcium zu Chlorcalcium zusammentritt, denn: Darstellung des Chlorkalkes.

$$2\,(CaO,HO) + 2\,Cl = CaO,ClO + CaCl + 2\,HO.$$

Das Chlor des Chlorcalciums wirkt in diesem Gemenge ebenfalls bleichend, weil beim Behandeln des Chlorkalks mit Säuren, die freigewordene unterchlorige Säure und die Chlorwasserstoffsäure, sich zu Wasser und Chlor umsetzen, denn:

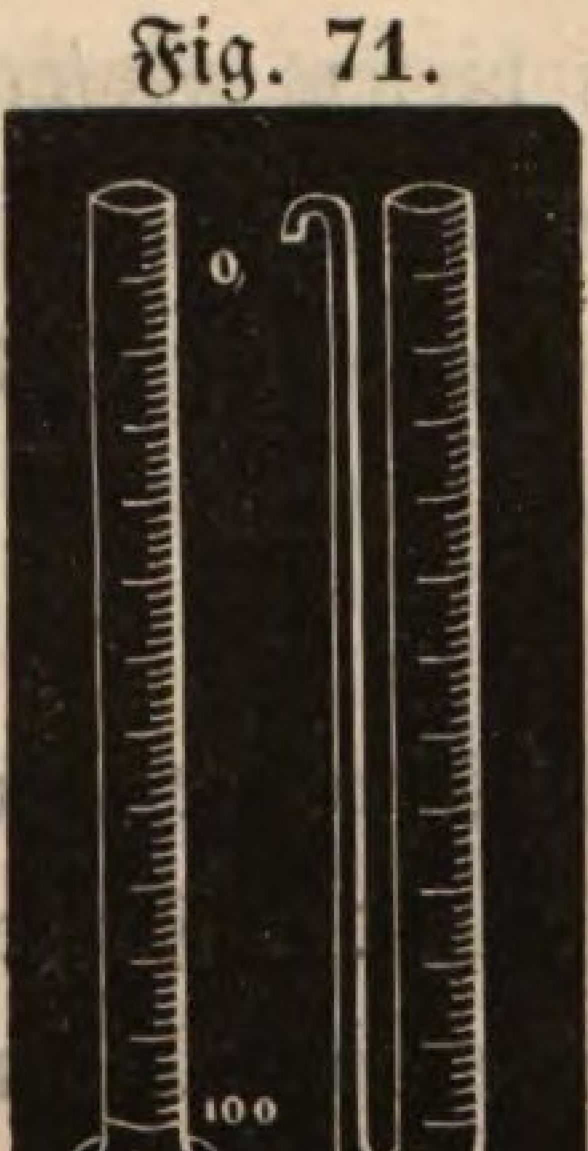
$$ClO + ClH = 2\,Cl + HO.$$

Man bedient sich des Chlorkalkes zum Bleichen der Leinwand, der Papiermasse, als Entfärbungskörper in der Färberei, so wie als Mittel, um faulige, organische Gerüche und Miasmen zu zerstören. Zu letzterem Zwecke ist es am geeignetsten, mit Anwendung des Chlorkalkes.

Chlorkalklösung benetzte Zeuge in den zu reinigenden Räumen aufzuhängen, in dem Maße als der Kalk Kohlensäure aus der Luft an sich zieht, wird Chlor frei und die Zerstörung der organischen Stoffe geht vor sich. Anstatt den Chlorkalk an der Luft sich freiwillig zersetzen zu lassen, treibt man auch das Chlor aus demselben durch Uebergießen mit Säure aus.

Chlorometrie. Der im Handel vorkommende Chlorkalk ist nie gesättigt, sondern enthält Aetzkalk in größerer oder geringerer Menge. Da aber nur die Menge des darin enthaltenen unterchlorigsauren Kalkes in Verbindung mit einem Aequivalent Chlorcalcium seinen Werth bestimmt, so hat man Methoden ausfindig gemacht, genau die Menge des darin enthaltenen verwerthbaren Chlors zu bestimmen. Die Operation, welche dies bewerkstelligt, heißt die Chlorometrie. Lange Zeit begnügte man sich, die entfärbende Einwirkung des Chlorkalks auf eine Indiglösung von genau bestimmter Stärke mit der eines gleichen Volumen von Chlorgas auf dieselbe Lösung zu vergleichen. Dieses Verfahren war aber wegen der Leichtigkeit, mit der sich die Indiglösung verändert und der Schwierigkeit, genau den Zeitpunkt zu erkennen, bei welchem die entfärbende Kraft aufhört, ein höchst ungenaues. Gay-Lussac schlug eine Methode vor, die sich auf die oxydirende Einwirkung des Chlorkalks auf die arsenige Säure gründete. Um den Versuch auszuführen, löst man 10 Gramme

Fig. 71.



Chlorkalk in destillirtem Wasser und verdünnt die Flüssigkeit, bis sie 1 Liter beträgt. Mit dieser Lösung füllt man eine Bürette (Fig. 71) bis zu 0 an. Die Bürette muß 200 Eintheilungen haben, von denen 100 den Raum von 10 Kubikcentimetern einnehmen. Dann bringt man in ein Glasgefäß ein Volumen Lösung arseniger Säure in Salzsäure, die mit einem Tropfen Indig-

lösung blau gefärbt ist und setzt dann so lange Chlorkalklösung aus der Bürette hinzu, bis die Indigfärbung verschwunden ist. Jemehr Chlorkalklösung zur arsenigsauren Lösung gebraucht wurde, desto weniger enthielt der Chlorkalk wirksames Chlor. Wenn man ein für allemal die Menge einer normalen Chlorkalklösung bestimmt hat, die zur Oxydation einer bestimmten Quantität arsenigsaurer Lösung erforderlich ist; so läßt sich aus der Menge der verbrauchten Chlorkalklösung ein sicherer Schluß auf seinen Chlorgehalt ziehen. Der Vorgang bei dieser chlorometrischen Probe ist folgender. Indem das Chlor des Chlorkalkes frei wird, und sich unter Wasserzersetzung Salzsäure bildet, oxydirt sich die arsenige Säure zu Arseniksäure, welche letztere mit dem Kalk verbunden zu Boden fällt; ist alle arsenige Säure verschwunden, so wird nun der vorhandene Indig durch das Chlorgas zerstört und der Versuch ist beendet.

Das **Calcium** verbindet sich mit dem Schwefel in mehreren Verhältnissen. Die wichtigste Verbindung ist das **Einfach-Schwefelcalcium**, das man erhält, indem man schwefelsauren Kalk mit Kohle glüht (Schwefelcalcium. CaS.)

$$CaO,SO_3 + 4\,C = CaS + 4\,CO,$$

oder über glühenden schwefelsauren Kalk Wasserstoffgas leitet

$$CaO,SO_3 + 4\,H = CaS + 4\,HO.$$

Das Schwefelcalcium ist weiß; wenn man es in Wasser löst, so löst sich eine Verbindung von Schwefelcalcium mit Schwefelwasserstoff (Calciumsulfhydrat) auf und Kalkerde bleibt zurück ($2\,CaS + 2\,HO = CaS,SH + CaO,HO$). Leitet man Schwefelwasserstoffgas in Kalkbrei, so bildet sich ebenfalls letztere Verbindung. Sie wird zum Wegbeitzen der Haare angewendet.

Wenn man 2 Th. kohlensauren Kalk mit einem Theil Schwefel in einem bedeckten Tiegel glüht, so erhält man eine grauweiße oder gelbe Masse, die officinelle **Kalkschwefelleber**, die sich in Wasser nur wenig löst und mit Salzsäure oder (Kalkschwefelleber.)

Schwefelsäure übergossen, Schwefelwasserstoff entwickelt. Sie besteht aus Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk. — Wenn man überschüssigen Schwefel, Kalkhydrat und Wasser längere Zeit mit einander kocht, so erhält man eine Lösung von Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kalk. Diese Lösung wird zur Darstellung der Schwefelmilch (siehe Seite 80) benutzt.

Phosphorcalcium. Ca_2P. Das Phosphorcalcium dient in der Experimentalchemie zur schnellen Darstellung des entzündlichen Phosphorwasserstoffs (siehe Seite 145). Man erhält es, wenn man über glühenden Kalk Phosphordämpfe leitet, es bildet sich phosphorsaurer Kalk und Phosphorcalcium, denn:

$$7\,P + 14\,CaO = 2(2\,CaO,PO_5) + 5\,Ca_2P.$$

Das Phosphorcalcium erscheint in rothen, harten Stücken.

Chlorcalcium. CaCl. Das Chlorcalcium oder der salzsaure Kalk kommt in der Natur in gewissen Mineralquellen und im Meerwasser vor. Künstlich stellt man es nicht direct dar, sondern erhält es als Nebenproduct bei verschiedenen chemischen Operationen in großer Menge. Ich erwähne die Bereitung des Ammoniaks aus Salmiak und Aetzkalk, und die Darstellung der Kohlensäure aus kohlensaurem Kalke (Marmor) und Salzsäure, bei welchen beiden Operationen Chlorcalcium zurückbleibt. Wenn diese Rückstände mit Wasser ausgezogen und die Lösungen bis zur Syrupsdicke verdampft werden, so scheidet sich aus denselben das Chlorcalcium in sechsseitigen Säulen mit sechs Aequivalenten Wasser aus (CaCl + 6 HO). Diese Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich und an der Luft zerfließlich. Beim Auflösen in Wasser erzeugen sie große Kälte. Bis auf 200° erhitzt, geben diese Krystalle zwei Drittheile ihres Wassers ab, in der Rothglühhitze verlieren sie auch die beiden letzten Aequivalente Wasser und schmelzen zu einer Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Wenn man das Chlorcalcium längere Zeit geschmolzen hat, so geht etwas Salzsäure fort

und es bleibt Chlorcalcium und Calciumoxyd zurück. Diese Verbindung hat das Eigenthümliche, durch Insolation, im Dunkeln leuchtend zu werden; sie ist unter dem Namen Hombergs Phosphor bekannt. Das geschmolzene Chlorcalcium hat die Eigenschaft begierig Wasser an sich zu ziehen und beim Auflösen in Wasser Wärme zu entwickeln. Der ersteren Eigenschaft wegen benutzt man es zum Austrocknen der Gasarten, zum Entwässern des Alkohols, Aethers, der ätherischen Oele und überhaupt flüchtiger Flüssigkeiten. In den organischen Theile dieses Werkchens werden wir häufig noch Gelegenheit haben, das Chlorcalcium zu erwähnen.

Der Kalk läßt sich in trocknen Substanzen, wie in Mineralien an den starken Leuchten erkennen, das man durch Glühen in der Löthrohrflamme bemerkt. Aus neutralen Lösungen wird der Kalk durch Oxalsäure, aus saurer Lösung durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Von dem Strontian und dem Baryt läßt sich der Kalk in Lösungen leicht dadurch unterscheiden, daß eine Lösung von schwefelsaurem Kalk (Gyps) in der Kalklösung keinen Niederschlag bewirkt, in der Baryt- und Strontianlösung aber weiße Niederschläge erzeugt. Lösliche Kalksalze ertheilen der Alkoholflamme eine röthliche Färbung. Reagentien auf Kalk.

Magnesium (Mg.)

(Aequivalent = 12,7; specif. Gewicht = 1,78.)

Das Magnesium ist silberweiß, hämmerbar, stark glänzend und verändert sich weder an der Luft noch im Wasser. Es schmilzt in der Rothglühhitze und verändert sich nicht in der Weißglühhitze. In Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoff auf. An der Luft verbrennt es in der Rothglühhitze mit vielem Glanze zu Magnesiumoxyd. Man erhält das Magnesium, wenn man in einem Glasrohr Natrium oder Magnesium, Eigenschaften und Darstellung.

Kalium mit Chlormagnesium zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht, es wird Chlorkalium gelöst, während Magnesium in kleinen Körnern zurückbleibt, die man unter einer Decke von Chlornatrium zu einer ganzen Masse zusammenschmilzt.

Oxydationsstufe des Magnesiums.

Man kennt bis jetzt nur eine Oxydationsstufe des Magnesiums, nämlich die Magnesia, Talkerde oder Bittererde, die aus gleichen Aequivalenten Magnesium und Sauerstoff besteht.

Magnesiumoxyd, Magnesia, Talkerde oder Bittererde. MgO.

Die Talkerde oder die Magnesia findet sich in der Natur in großer Menge, jedoch nicht so häufig als der Kalk. Sie macht einen Bestandtheil vieler Mineralien aus, findet sich im Meerwasser, in kleiner Menge in den Knochen und den Pflanzen. Die reine Talkerde oder Magnesia erscheint als weißes, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich in 5000 Th. kalten Wassers löst und ein specifisches Gewicht von 2,3 hat. Sie zieht aus der Luft Kohlensäure an und verwandelt sich nach und nach in kohlensaure Talkerde. Man erhält die Talkerde, wenn man die gewöhnliche kohlensaure Talkerde (Magnesia carbonica) der Officinen in einem Tiegel starker Glühhitze aussetzt. Durch das Glühen entweicht die Kohlensäure. Daß keine derselben mehr zurückgeblieben ist, erkennt man, indem man das zurückbleibende Pulver mit einer Säure übergießt, welche kein Aufbrausen bewirken darf. Die auf diese Weise erhaltene Talkerde ist officinell und führt den Namen gebrannte Magnesia (Magnesia usta s. calcinata). In dichtem Zustande erhält man die Talkerde durch Glühen der salpetersauren Talkerde.

Darstellung.

Gebrannte Magnesia. (Magnesia usta.)

Talkerdehydrat. MgO, HO.

Die Talkerde verbindet sich mit dem Wasser zu einem aus gleichen Aequivalenten bestehenden Hydrate, das schon als Brucit krystallisirt in der Natur vorkommt. Künstlich stellt man es durch Fällen einer Bittersalzlösung mit Kali dar. Es bildet sich schwefelsaures Kali, welches aufgelöst bleibt, während die Talkerde

des Bittersalzes (der schwefelsauren Talkerde) als Hydrat zu Boden fällt.

Die wichtigsten Verbindungen der Talkerde mit den Säuren sind: die schwefelsaure, kohlensaure, phosphorsaure, borsaure und kieselsaure Talkerde, außerdem das Chlor-, Brom-, und Jodmagnesium. Verbindungen der Talkerde mit Säuren und des Magnesiums mit Salzbildern.

Die schwefelsaure Talkerde, Bittersalz, englisches Salz, Epsom- oder Sedlitzer Salz kommt in der Natur im Meerwasser und in gewissen Mineralquellen vor, die man ihres bittern Geschmackes wegen, Bitterwässer genannt hat. Die bei uns gebräuchlichsten Bitterwässer sind die von Püllna und Seidschütz. Die schwefelsaure Talkerde bildet sich in der Natur, indem schwefelsaurer Kalk (Gyps), der sich in dem Mergel der Bitterwassergegenden vorfindet, aufgelöst und durch die in dem Mergel enthaltene kohlensaure Talkerde zersetzt wird. Es bildet sich kohlensaure Kalkerde, die in dem Mergel zurückbleibt, während schwefelsaure Talkerde aufgelöst wird. Schwefelsaure Talkerde. $MgO, SO_3, 7HO$.

Die schwefelsaure Talkerde krystallisirt mit sieben Aequivalenten Wasser verbunden in farblosen, vierseitigen Säulen und ist von bitterem, salzigem Geschmacke. In der Hitze schmilzt sie in ihrem Krystallwasser, wird aber in der Rothglühhitze zersetzt. Sie löst sich leicht in Wasser und verwittert an der Luft. Die Auswitterungen des Bittersalzes kommen schon in der Natur als Haarsalz vor. Eigenschaften.

Das Bittersalz läßt sich durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der Bitterwässer, sowie aus dem Meerwasser, aus der Mutterlauge, die nach dem Abscheiden des Seesalzes zurückbleibt und aus der Mutterlauge der Salinen gewinnen. Häufig stellt man es auch durch Zersetzen des Magnesits oder des Magnesiakalksteines (Dolomit) mit Schwefelsäure dar. Im letzteren Falle bildet sich, indem man Dolomit ($MgO,CO_2 + CaO,CO_2$) mit Schwefelsäure übergießt, schwefelsaure Talkerde und schwefelsaurer Kalk, Darstellung.

letzterer sinkt als unlöslich zu Boden, die schwefelsaure Talkerde bleibt aber aufgelöst und wird aus der Lösung durch Abdampfen und Krystallisiren gewonnen. Das hierbei sich entwickelnde kohlensaure Gas kann noch vortheilhaft benutzt werden.

$$\underbrace{(MgO,CO_2 + CaO,CO_2)}_{\text{Dolomit}} + 2\,SO_3 = \underbrace{MgO,SO_3}_{\text{Bittersalz}} + \underbrace{CaO,SO_3}_{\text{Gyps}} + 2\,CO_2.$$

Im Kleinen kann man Bittersalz darstellen, indem man feingepulverten Serpentin (der aus kieselsaurer Talkerde und Talkerdehydrat besteht) mit concentrirter Schwefelsäure übergießt und längere Zeit stehen läßt. Aus der klar abgegossenen Lösung läßt sich das Bittersalz gewinnen.

Anwendung der chemischen Talkerde.

Die schwefelsaure Talkerde wird als Arzneimittel nnd zur Darstellung anderer Talkerdepräparate angewendet.

Kohlensaure Talkerde. MgO, CO_2.

Die wasserfreie, neutrale kohlensaure Talkerde kommt in der Natur als Magnesit, theils ein weißes, hartes Mineral von dichtem Bruche, theils in rhomboedrischen Krystallen, vor. Auf künstlichem Wege läßt sich diese Verbindung nicht darstellen. Mit Wasser verbunden erhält man sie, indem man die officinelle kohlensaure Talkerde (s. unten) in Wasser suspendirt und durch die Flüssigkeit Kohlensäuregas leitet. Bei ruhigem Stehen scheiden sich aus der Lösung sternförmig gruppirte Nadeln von kohlensaurer Talkerde mit drei Aequivalenten Wasser ab ($MgO, CO_2 + 3\,HO$).

Weiße Magnesia (Magnesia alba carbonica.)

Die sogenannte weiße Magnesia oder Magnesia carbonica der Officinen, häufig auch nur Magnesia genannt, besteht aus kohlensaurer Talkerde und Talkerdehydrat. Sie erscheint als schönweißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich in 2500 Th. kaltem und 9000 Th. siedendem Wasser löst. Sie wird erhalten, wenn man schwefelsaure Talkerde mit einem kohlensauren Alkali kocht und die Flüssigkeit einige Zeit lang sieden läßt. Der Niederschlag ist körnig und besteht aus $4\,(MgO,CO_2 + HO) + MgO,HO$.

Wird das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so zersetzt sich dieser Niederschlag und man erhält dann ein Gemenge desselben mit Talkerdehydrat.

Die kohlensaure Kalk-Talkerde ist der schon erwähnte Dolomit, Bitterspath oder der Magnesiakalkstein; er hat die Form des Kalkspathes und wird zur Darstellung des Bittersalzes, oder als Baustein, oder auch zur Darstellung von hydraulischem Mörtel benutzt. Kohlensaure Kalk-Talkerde. $CaO, CO_2 + MgO, CO_2$

Die phosphorsaure Talkerde kommt in den Samen der Gräser, den festen und flüssigen thierischen Substanzen und dem Sordawalit vor. In Nadeln $(2\,MgO + HO)\,PO_5 + 14\,HO$ erhält man sie, wenn man Phosphorsäure zu essigsaurer Talkerde oder eine verdünnte Lösung von neutralem phosphorsaurem Natron zu schwefelsaurer Talkerde setzt. Wenn man diese Verbindung mit Wasser kocht, so zerlegt sie sich in Phosphorsäure und basisch phosphorsaure Talkerde. Phosphorsaure Talkerde. $2\,MgO + PO_5 + HO.$

Die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde entsteht, wenn man die Lösung eines Talkerdesalzes mit der Lösung eines gewöhnlichen phosphorsauren Salzes vermischt und Ammoniak zusetzt. Diese Verbindung findet sich im Harne vieler Thiere und häufig in thierischen Concrementen. In großen Krystallen wurde sie vor einigen Jahren beim Grundgraben einer Kirche gefunden, sie hatte sich in dieser Form aus Kloaken abgesetzt und wurde anfänglich für ein Mineral, das man unter dem Namen Struvit beschrieb, angesehen, bis man ihre wahre Natur und Entstehungsweise erkannte. Die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde ist in Wasser, das freies Ammoniak enthält, sehr schwer löslich, man benutzt daher diese Verbindung, um die Talkerde in Flüssigkeit nachzuweisen und dieselbe quantitativ zu bestimmen. Letzteres geschieht durch Glühen des getrockneten Niederschlags, wo dann phosphorsaure Talkerde $(2\,MgO + PO_5)$ zurückbleibt. Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde. $2\,MgO + NH_4O + PO_5.$

Die neutrale borsaure Talkerde wird erhalten, wenn Borsaure Talkerde. $MgO, BO_3.$

man siedende Lösungen von Borax und schwefelsaurer Talkerde mit einander mischt. Nach einiger Zeit scheiden sich harte Krystallnadeln von $MgO,BO_3 + 8\,HO$ ab, die sich weder in kaltem noch heißem Wasser lösen und in der Hitze ihr Krystallwasser verlieren. In der Natur findet sich ein aus Borsäure und Talkerde bestehendes Mineral, der Boracit, dessen Formel $3\,MgO + 4\,BO_3$ ist. Dieses Mineral kommt in körnigen Gyps eingewachsen in der Lüneburger Haide vor.

Talkerdesilicate. Unter den kieselsauren Verbindungen der Talkerde oder der Talkerdesilicate sind besonders zu erwähnen der Speckstein, Meerschaum, Serpentin und Asbest.

Speckstein. Der Speckstein, die spanische oder venetianische Kreide ist neutrale kieselsaure Talkerde MgO,SiO_3. Dieses Mineral erscheint in fettglänzenden, derben Massen, die sich fettig anfühlen und ein specifisches Gewicht von 2,7 haben. Man bedient sich des Specksteins zum Fleckausmachen aus seidenen und wollenen Zeugen, zum Vorzeichnen, zu Schminke und zum Poliren von Spiegelgläsern, Serpentin- und Gypswaaren.

Meerschaum. Der Meerschaum ist $MgO,SiO_3 + 6\,HO$ und findet sich in gelblichweißen, erdigen Massen, die an der Zunge hängen und in der Hitze zu einem Email schmelzen. Dieses Mineral kommt in Kleinasien vor und dient zur Anfertigung der bekannten Pfeifenköpfe.

Serpentin. Der Serpentin ist eine Verbindung von zwei Drittheil kieselsaurer Talkerde $2\,(3\,MgO, 2\,SiO_3)$ mit Talkerdehydrat $MgO, 2\,HO$. Der Serpentin findet sich entweder rein oder mit andern Substanzen gemengt als Serpentinfels. Er dient, wie schon erwähnt worden ist, zur Fabrikation des Bittersalzes; außerdem werden aus demselben Mörser, Wärmsteine u. dgl. gedreht.

Asbest. Der Asbest ist ein Doppelsalz, bestehend aus kieselsaurer Talkerde und kieselsaurem Kalk von der Formel $CaO, SiO_3 + (3\,MgO, 2\,SiO_3)$. Als Amiant oder Federweiß findet er

sich in fasrig krystallinischen Massen von weißer, gelber oder grüner Farbe. Man benutzt denselben zu unverbrennlichen Geweben und Dochten, so wie als Material zur Füllung der Zündfläschchen, welches mit concentrirter Schwefelsäure getränkt wird.

Chlormagnesium. $MgCl$.

Das Chlormagnesium oder die salzsaure Magnesia kommt in der Natur im Meerwasser und in der Mutterlauge der Salinen vor. Das Chlormagnesium krystallisirt mit sechs Aequivalenten Wasser in Nadeln. Beim Erhitzen entweicht Salzsäure und es bleibt Talkerde zurück. Das Chlormagnesium dient zur Darstellung des Magnesiums.

Brom- und Jodmagnesium. $MgBr$ u. MgJ.

Beide Verbindungen finden sich im Meerwasser und in der Mutterlauge einiger Salinen. Beim Erhitzen werden beide in die Brom- und Jodwasserstoffsäure und in Talkerde zersetzt. Wie schon bei Brom und Jod angeführt worden ist, stellt man aus diesen Verbindungen das Brom und Jod dar.

Reagentien auf Talkerde.

Die Talkerde wird in Lösungen dadurch erkannt, daß kohlensaures Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak keinen Niederschlag (Unterschied von Baryt, Strontian und Kalk), phosphorsaures Natron unter Zusatz von Ammoniak aber sogleich einen weißen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde erzeugt. Vor dem Löthrohre läßt sich die Talkerde nachweisen, daß die Probe mit salpetersaurer Kobaltsolution befeuchtet und stark geglüht, nach dem Erkalten eine fleischrothe Färbung annimmt.

Zweite Gruppe.

Aluminium (Al).

(Aequivalent = 13,68; spec. Gewicht = 2,67.)

Aluminium. Vorkommen, Eigenschaften u. Darstellungsart.

Das Aluminium hat seinen Namen von der lateinischen Benennung des Alauns, Alumen und gehört nächst dem Silicium und Calcium zu denjenigen Substanzen, die man am häufigsten auf der Erdoberfläche antrifft. Es findet sich nur oxydirt in der

Natur. Es ist ein graues, metallglänzendes Pulver, das unter dem Mikroskope aus lauter geschmolzenen Metallkügelchen bestehend erscheint. In der Siedehitze des Wassers oxydirt es sich unter Wasserstoffentwickelung. Kalte Kalilösung löst das Aluminium unter Aufbrausen. Dasselbe geschieht durch verdünnte Säuren. Als fein zertheiltes Pulver leitet das Aluminium die Electricität nicht, wohl aber im geschmolzenen Zustande. Zum Schmelzen erfordert es eine höhere Temperatur als das Gußeisen. Als geschmolzene Masse zeigt das Aluminium die Farbe, den Glanz und die Dehnbarkeit des Zinnes. Die Darstellung des Aluminiums geschieht auf dieselbe Weise, wie die des Magnesiums durch Zersetzen des Chloraluminiums mittelst Kalium in der Hitze; es bildet sich Aluminium und Chlorkalium, welches letztere durch Auswaschen mit Wasser entfernt wird.

Oxydationsstufe des Aluminiums.

Man kennt bis jetzt nur eine Oxydationsstufe des Aluminiums, nämlich das Aluminiumoxyd, die Alaunerde oder Thonerde, Al_2O_3 ($\dddot{Al}$).

Thonerde. Al_2O_3.

Die Thonerde findet sich in der Natur sehr häufig entweder rein oder in Verbindungen. In reinem Zustande findet sie sich krystallisirt im Saphir, Rubin und Korund. Diese Mineralien sind blau, roth oder gelb, von lebhaftem Glasglanz, haben nach dem Diamant die größte Härte und krystallisiren in Rhomboedern. Ihr spec. Gewicht beträgt 3,89—4,0 (H. Rose). Der Diamantspath und der Smirgel bestehen ebenfalls aus krystallisirter Thonerde mit etwas Kieselerde und verschiedenen Metalloxyden; beide werden als Polir- und Putzmittel benutzt. Mit Wasser verbunden findet sich die Thonerde als Thonerdehydrat in dem Gibbsit $Al_2O_3 + 3\,HO$ und in dem Diaspor $Al_2O_3 + HO$.

Natürliches Vorkommen.

Eigenschaften der künstlichen Thonerde.

Künstlich dargestellte Thonerde erscheint als weißes, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, das Wasser begierig aufsaugt,

sich aber darin nicht löst. Es klebt an der Zunge. Vor dem Knallgasgebläse schmilzt die Thonerde zuerst zu einem weißen Email, dann zu einem vollkommen farblosen Glase, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Sie löst sich im nicht geglühten Zustande in Säuren; nachdem sie aber geglüht worden ist, löst sie sich nicht mehr und ist nach Berzelius in eine andere Modification übergegangen. Die unlösliche Modification wird dadurch wieder löslich, daß man dieselbe mit ätzenden Alkalien oder zweifach schwefelsaurem Kali zusammenschmilzt oder längere Zeit mit starken Säuren digerirt.

Eigenschaften des künstlichen Thonerdehydrates.

Das künstlich dargestellte Thonerdehydrat ist im frisch gefällten Zustande eine gallertartige, durchscheinende Masse, die beim Trocknen sehr schwindet und dann einen gummiartigen Körper darstellt. Das Hydrat löst sich leicht in Säuren, Kali und Natron, aber nicht in Ammoniak. Eine Lösung des Thonerdehydrates in Kalilauge setzt nach einiger Zeit Krystalle ab. Das Thonerdehydrat hat die Eigenschaften, organische Stoffe, z. B. Farbstoffe an sich zu ziehen und mit denselben Verbindungen einzugehen. Wenn man die Lösung eines Farbestoffes, z. B. die Abkochung von Fernambukholz, mit einer Thonerdesalzlösung versetzt und zu derselben etwas Ammoniak gießt, damit die Thonerde als Hydrat gefällt werde, so schlägt sich mit der Thonerde aller Farbstoff nieder und bildet nach dem Trocknen eine mehr oder minder intensiv gefärbte Masse, die unter dem Namen Lack, Lackfarbe im Handel vorkommt. Dasselbe geschieht, wenn man eine solche Farbestofflösung mit Thonerdehydrat zusammenschüttelt. Bringt man baumwollene Zeuge in eine Thonerdesalzlösung, so verbindet sich die Baumwollenfaser mit der Thonerde; man nennt dann das Zeug gebeizt; zieht man darauf das Zeug durch eine Farbenbrühe, so bildet sich eine haltbare Verbindung des Farbstoffes mit der Thonerde und der Baumwollenfaser, und das Zeug wird gefärbt. Darauf beruht die Anwendung der Thonerdesalze in der Färberei.

Anwendung in der Färberei.

Verhalten der Thonerde als Säure.

Die Thonerde verhält sich gegen starke Basen als electronegativer Körper und bildet mit denselben die thonsauren Salze oder Aluminate. Wir finden dieselben häufig in der Natur, wo sie den Spinell Al_2O_3, MgO, den Gahnit Al_2O_3, ZnO, den Pleonast $Al_2O_3 + \left\{\begin{matrix} MgO \\ FeO \end{matrix}\right.$, den Chrysoberyll $Be_2O_3 + 6\,Al_2O_3$ bilden. Bei diesen Mineralien kommt es häufig vor, daß ein Theil des electropositiven Bestandtheils durch einen oder mehrere isomorphe Körper (s. Seite 21) ersetzt worden ist; so findet sich in dem erwähnten Gahnit, der aus einem Aequivalent Thonerde und einem Aequivalent Zinkoxyd besteht, letzteres oft ersetzt durch Eisenoxydul und Talkerde, also durch Körper, welche analoge Zusammensetzung und die Eigenschaft besitzen, sich in Verbindungen ohne die Krystallform zu verändern, vertreten zu können.

Darstellung der Thonerde.

Man erhält die Thonerde durch starkes Glühen des Ammoniakalaunes, der aus Schwefelsäure, Wasser, Ammoniak und Thonerde besteht; die drei ersten Körper entweichen und reine Thonerde bleibt zurück. Man stellt sie ferner dar, indem man gewöhnlichen Alaun in Wasser löst und mit überschüssigem kohlensauren Kali fällt; der längere Zeit mit kohlensaurem Kali digerirte Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Verbindungen der Thonerde und des Aluminiums.

Außer den oben erwähnten Verbindungen, in welchen die Thonerde die Stelle der Säure einnimmt, verhält sich in den meisten Fällen die Thonerde als Base und bildet mit Säuren die Thonerdesalze (zum Unterschiede von den thonsauren Salzen). Die löslichen Salze reagiren sauer und haben einen süßlich zusammenziehenden Geschmack. Die Thonerde hat große Neigung Doppelsalze zu bilden. Mit der Kohlensäure geht sie keine Verbindung ein; setzt man zu Alaun kohlensaures Ammoniak, so wird reines Thonerdehydrat gefällt; es bildet sich schwefelsaures Ammoniak und Kohlensäure entweicht gasförmig. Unter den

zahlreichen Verbindungen der Thonerde sind anzuführen der Alaun und der Feldspath, so wie die Zersetzungsproducte des letzteren, die Thonarten und das Kaolin. Unter den Verbindungen des Aluminiums führen wir an das Fluoraluminium.

Die Verbindung der Thonerde mit Schwefelsäure kommt als basisches Salz in dem Mineral, dem Aluminit, $Al_2O_3\,2\,SO_3$ vor; er ist nur in so fern in Betracht zu ziehen, als er zur Alaunfabrikation dient. Wenn man Thon (kieselsaure Thonerde) mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, so erhält man ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung der neutralen Thonerde $Al_2O_3 + 3SO_3$, das sich schon in der Natur als Davyt findet. Vermischt man eine Lösung von neutraler schwefelsaurer Thonerde mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali, so erhält man als krystallinisches Pulver ein Doppelsalz, das unter dem Namen Alaun bekannt ist und die Formel Alaun. $KO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24HO$.

$$KO, SO_3 + Al_2O_3, 3\,SO_3 + 24\,HO$$

hat. Der Alaun, den man zum Unterschiede von den andern Alaunsorten Kalialaun nennt, kommt schon in der Natur als Kalialaun. secundäres Product, namentlich in vulkanischen Gegenden vor, in Vorkommen. welchen schwefligsaure Dämpfe auf Gesteine einwirken, welche Thonerde und Kali enthalten; er wird aber meistens künstlich dargestellt.

Der Kalialaun krystallisirt wie jede andere Alaunart in re- Eigenschaften. gulären Octaedern, die ohne Farbe, luftbeständig, von süßlich zusammenziehendem Geschmack sind und in ihrer Lösung sauer reagiren. In der Wärme schmilzt der Alaun in seinem Krystallwasser, bläht sich beträchtlich auf und verliert außer sämmtlichem Wasser auch etwas Schwefelsäure. Durch längeres Schmelzen bildet er dann eine weiße, undurchsichtige, schwammige Masse, die unter dem Namen des gebrannten Alauns bekannt ist und als Mit-

tel zum Wegbeizen des wuchernden Fleisches angewendet wird. Der gebrannte Alaun löst sich nur schwierig in Wasser. Der Alaun löst sich leicht in kaltem Wasser, in größerer Menge in warmen. Mit Kohle geglüht bildet der Alaun eine pyrophorische Masse, die aus einem Polysulfuret des Kaliums, aus Thonerde und Kohle besteht.

Neutraler Alaun. Wenn man zu einer Alaunlösung kohlensaures Kali oder Natron in kleinen Portionen setzt, so löst sich der anfänglich entstehende Niederschlag wieder auf, und man erhält eine nicht saure reagirende Lösung von sogenanntem neutralen Alaun, die besonders in der Färberei einer gewöhnlichen Alaunlösung vorgezogen wird. Aus der Lösung des neutralen Alauns scheidet sich der Alaun in Würfelform als kubischer Alaun aus, und es fällt zu gleicher Zeit unlöslicher Alaun zu Boden, der als eine Verbindung von einem Aequivalent Alaun mit zwei Aequivalenten Thonerdehydrat zu betrachten ist.

Darstellung des Alauns. Der Alaun wird auf sehr verschiedene Weise erhalten; die wichtigsten Methoden bestehen darin: 1) den Aluminit zu glühen und die geglühte Masse monatelang der atmosphärischen Luft auszusetzen und von Zeit zu Zeit mit Wasser zu befeuchten. Die verwitterte Masse wird darauf mit Wasser ausgelaugt und die Flüssigkeit abgedampft, wodurch man Alaunkrystalle erhält. Das vorherige Glühen des Aluminits hat zum Zweck, den Theil der Thonerde, der sich als Thonerdehydrat in dem Mineral befindet, abzuscheiden; dadurch erhält das Mineral die Eigenschaft, sich in Wasser zu lösen. Das Glühen darf nicht zu lange Zeit fortgesetzt werden, weil sich sonst auch der Alaun zersetzen würde. Ein anderes Verfahren der Darstellung des Alaun besteht 2) darin, die Alaunerde oder den Alaunschiefer (Alaunerde), welche aus Thon, Braunkohle und Zweifach-Schwefeleisen besteht, an der Luft verwittern zu lassen; durch das Verwittern oxydirt sich das Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul oder Eisenvitriol, während

ein Theil des Schwefels unverändert bleibt. Durch Rösten der halbverwitterten Masse wird der Oxydationsproceß beschleunigt. Zu diesem Zwecke macht man Haufen, schichtenweise abwechselnd von Alaunerzen und Holz und zündet darauf, ähnlich wie bei der Meilerverkohlung, den Haufen an. Die Verbrennung geht langsam vor sich; als Verbrennungsproducte werden gebildet schwefelsaure Thonerde, etwas schwefelsaures Kali, von dem Kali des Holzes herrührend, und eine mehr oder minder große Quantität Eisenvitriol. Ist die Menge des letzteren Salzes bedeutend, so dampft man die durch Auslaugen der verbrannten Masse erhaltene Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade ab, um den Eisenvitriol durch Herauskrystallisiren zu gewinnen. Aus der Flüssigkeit fällt man dann den Alaun, indem man eine Lösung von schwefelsaurem Kali, oder bei überschüssiger Schwefelsäure von Chlorkalium, oder, wenn man Ammoniakalaun gewinnen will, von schwefelsaurem Ammoniak hinzusetzt. Der Alaun scheidet sich dann als weißes krystallinisches Pulver, als sogenanntes Alaunmehl aus, das aufgelöst und durch Erkalten der Lösung in krystallisirten Alaun verwandelt wird. Eine andere Methode beruht 3) darauf, daß man Thon glüht, um das darin enthaltene Eisenoxyd unlöslich zu machen, die geglühte und gepulverte Masse mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und dann mit Wasser auslaugt; die erhaltene Flüssigkeit wird wie bei der vorhergehenden Methode mit schwefelsaurem Alkali gefällt. Man hat auch vorgeschlagen, Feldspath und andere Thonerde und Kali enthaltende Mineralien, behufs der Alaunfabrikation mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln.

Der im Handel vorkommende römische Alaun besteht aus röthlich gefärbten Stückchen, die ihre Färbung einem geringen Gehalte an Eisenoxyd verdanken. Römischer Alaun

Der Ammoniakalaun hat gleiche Zusammensetzung wie der Kalialaun, das Kali des letzteren ist nur durch das mit dem Kali Ammoniakalaun. $NH_4O, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24 HO.$

isomorphe Ammoniak (NH_4O) vertreten. Der Ammoniakalaun findet sich schon fertig gebildet in einem Braunkohlenlager bei Tschermig in Böhmen in krystallinischen Stücken. Er wird dargestellt, indem man die nach den oben angegebenen Methoden erhaltenen Lösungen von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Ammoniak (das man theils durch Behandeln des aus gefaultem Harne erhaltenen oder des bei der trockenen Destillation der Steinkohlen gewonnenen Ammoniaks erhält) fällt. Der Ammoniakalaun hat mit dem Kalialaun die meisten Eigenschaften gemein, bei starkem Glühen hinterläßt er aber nicht gebrannten Alaun, sondern reine Thonerde. Der jetzt im Handel vorkommende Alaun ist meistens ein Gemenge von Kali- und Ammoniakalaun.

Natronalaun. $NaO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24HO$. Auch vermittelst schwefelsauren Natrons läßt sich aus der schwefelsauren Thonerdelösung ein Alaun erhalten, in welchem das Kali oder Ammoniak durch Natron vertreten ist. Der Natronalaun hat alle Eigenschaften des Kalialauns, verwittert aber an der Luft sehr leicht.

Anwendung des Alauns. Der Alaun dient in der Färberei als Beizmittel (Mordant), in der Weißgerberei zur Papierfabrikation, als Klärungsmittel und zur Darstellung der Thonerdepräparate.

Feldspath. Der Feldspath ist unstreitig die wichtigste Thonerdeverbindung. Er ist ein Doppelsalz, bestehend aus kieselsaurer Thonerde und kieselsaurem Kali. Seine Zusammensetzung ist der des Kalialauns durchaus analog; denn ersetzen wir in der Formel des Kalialauns

$$KO, SO_3 + Al_2O_3, SO_3$$

den Schwefel durch Silicium (Kiesel), so gelangen wir zur Formel des Feldspaths:

$$KO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3.$$

Der Feldspath findet sich in der Natur in größter Menge und bildet einen Bestandtheil des Granits, des Gneuß und des

Glimmerschiefers. Indem der in dem Boden enthaltene Feldspath unter dem Einflusse der Atmosphäre verwittert, wird kieselsaures Kali frei, das von den Pflanzen aufgesogen wird und als die Urquelle alles Kalis anzusehen ist. Die zurückbleibende kieselsaure Thonerde bildet den sogenannten Thon, der weiter unten betrachtet werden soll. Ist das Kali in dem Feldspath durch Natron vertreten, so heißt das Mineral Albit oder Natronfeldspath ($NaO, SiO_3 + Al_2O_3, 3 SiO_3$). In dem Stilbit oder Kalkfeldspath ist das Kali durch Kalk ersetzt ($CaO, SiO_3 + Al_2O_3, 3 SiO_3$).

Die verschiedenen in den Gewerben angewendeten Thonarten gehören, wie schon angeführt worden ist, zu den secundären Gebilden unsers Erdkörpers, entstanden, durch die Zersetzung früher vorhandener. Es ist deßhalb nicht möglich, die characteristischen Kennzeichen derselben genau anzugeben, da unzählig viele Uebergänge und Varietäten existiren. Der wesentlichste Bestandtheil derselben ist kieselsaure Thonerde. Thonarten.

Der am Orte seiner Entstehung lagernde Thon giebt mit Wasser angerührt eine nur sehr wenig plastische Masse; der Anwendung wegen nennt man diese Thonart Kaolin oder Porcellanerde. Wenn dieselbe durch Ueberschwemmungen fortgerissen und wieder abgelagert wird, so bildet die wieder abgelagerte Porcellanerde den eigentlichen oder den plastischen Thon, welcher mit Wasser die bekannte knetbare Masse bildet. Nach Forchhammer wird bei der Entstehung des Kaolins durch Verwitterung aus drei Aequivalenten Feldspath, eine kieselsaure Kaliverbindung von der Formel $3 KO, 8 SiO_3$ ausgewaschen, während Porcellanerde $3 Al_2O_3, 4 SiO_3$ zurückbleibt; denn Kaolin oder Porzellanerde. Plastischer Thon.

$$\begin{array}{lll} 3\ \text{Aeq. Feldspath} & = & 3 KO, 3 SiO_3 + 3 Al_2O_3, 9 SiO_3 \\ \text{minus} & & 3 KO, 8 SiO_3 \\ \hline \text{ist Porcellanerde} & = & 3 Al_2O_3 + 4 SiO_3. \end{array}$$

Der im aufgeschwemmten Lande vorkommende Thon ist weit häufiger als die Porcellanerde.

Die reinsten Thonarten enthalten außer kieselsaurer Thonerde etwas kohlensauren Kalk und Eisenoxyd; je nach ihrer Reinheit und ihrer Anwendung führen sie die Namen: Porcellanthon, Pfeifenthon, Fayencethon, Kapselthon, Töpferthon, Ziegelthon. Ist kohlensaurer Kalk in vorherrschender Menge vorhanden, so nennt man den Thon Mergel.

Thonwaren. Wenn man Thon mit Wasser befeuchtet, so erhält er die Eigenschaft, bildsam zu werden. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung desselben zu den Thongeschirren. Man theilt die Thongeschirre in zwei Klassen, in die Porcellanarten und in die eigentlichen Thonwaren.

Porcellan. Die Porcellanarten bestehen aus Kaolin oder einem mit Feldspath, Kalk, Baryt u. s. w. gemengten Thone und zugesetzter Kieselerde, so daß die Zusammensetzung der Masse auf 74 Th. geschlämmte Porcellanerde, 22 Th. geschlämmten Feldspath und 4 Th. gewöhnlichen Thon beträgt. Das Porcellan wird bei einer Temperatur gebrannt, bei welcher die Masse weich wird und eine angehende Schmelzung erleidet. Das Porcellan unterscheidet sich von allen andern Thonwaren dadurch, daß es glasartigen Bruch zeigt, durchscheinend ist, nicht an der Zunge klebt, größere Festigkeit besitzt und Temperaturwechsel leichter verträgt. Die Fabrikation des Porcellans und die Malerei desselben wird in dem technologischen Theile dieses Werkchens ausführlich behandelt werden. Ich führe hier nur an, daß man das Porcellan gewöhnlich mit einem Ueberzug, der sogenannten Glasur bekleidet. Nicht glasirtes Porcellan wird Biscuit genannt. Die Glasur besteht aus einer Glasmasse, die im feingepulverten Zustande mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wird. Die angefertigten und gelinde gebrannten Porcellangefäße werden in diesen Brei getaucht und nach dem Trocknen gebrannt. Durch das Brennen

schmilzt die Glasmasse oberflächlich mit dem Porcellan zusammen und dringt bis zu einer gewissen Tiefe in dasselbe ein. Auf dem Bruche ist kein Unterschied zwischen der Masse und der Glasur zu bemerken.

Eigentliche Thonwaren. Zu der zweiten Klasse gehören alle diejenigen Thonwaren, bei denen während des Brennens nur ein Zusammensintern in der Masse stattfindet; sie sind deßhalb porös, haben erdigen Bruch und lassen, wenn sie nicht glasirt sind, Wasser hindurchsickern. *Fayence.* Die beste Gattung dieser Klasse ist die Fayence oder das englische Steingut; zu der Fabrikation dieser Waren benutzt man möglichst eisenfreien Thon, damit derselbe während des Brennens nicht gelb werde. Zur Glasur wendet man ebenfalls ein Glas an, das aus Kieselerde, Kali und Bleioxyd (Mennige) besteht. Bei eisenhaltigem, beim Brennen gelbwerdendem Thon wendet man eine Zinnoxyd enthaltene Glasur an, welche weiß und emailartig ist und die Farbe der Masse nicht durchscheinen läßt.

Ordinaire Thonware. Zu der Fabrikation des ordinären Töpfergeschirres wendet man gewöhnlich eisenhaltigen Thon an, zu welchem man, um das Zusammenziehen (das Schwinden) während des Brennens zu vermindern, Sand setzt. Die gewöhnlichste Töpferglasur ist ein Thonerde-Bleiglas.

Steinzeug. In der Mitte zwischen dem Porcellan und den eigentlichen Thonwaren steht das Steinzeug.

Die beste Sorte desselben ist das Wedgewood, das aus Kaolin, plastischem Thone und dem cornish stone als Fluß besteht. Der größere Theil der feinern Steinzeugmassen erhält keine Glasur; bei einigen gefärbten Massen entsteht dieselbe von selbst. Meistens ist die Glasur auf Steinzeuge nicht wesentlich, weil dieselben dicht und glasig genug sind, um nichts hindurchzulassen oder abzufärben. *Glasiren mit Kochsalz.* Eine sehr einfache und interessante Weise des Glasirens ist die mit Kochsalz. Letzteres wird in kleinen Portionen in den Ofen geworfen. Die Einwirkung entsteht durch die Zer-

setzung des Kochsalzes, dessen Chlor sich mit dem Wasserstoff des darin mechanisch eingeschlossenen Wassers zu Salzsäure verbindet, welche gasförmig entweicht, während das Natrium mit dem Sauerstoff des Wassers als Natron, sich mit der Kieselerde an der Oberfläche der Geschirre verbindet, und darauf schmilzt. Der Vorgang der Kochsalzglasirung läßt sich durch folgende Gleichung verdeutlichen:

$$Cl\,Na, HO = Cl\,H + Na\,O, (SiO_3).$$

Ultramarin. Die unter dem Namen **Ultramarin** bekannte schöne blaue Farbe ist ebenfalls im Wesentlichen kieselsaure Thonerde mit Schwefelnatrium und etwas Eisen. Sie findet sich schon in der Natur in dem Lasurstein (Lapis lazuli), aus welchem sie durch Feinreiben und Schlämmen des Minerales dargestellt wurde. Jetzt stellt man das Ultramarin künstlich dar, indem man gepulverten Quarz, gebrannten Alaun, Kohlenpulver, Schwefelblumen und kohlensaures Natron bis zum Rothglühen erhitzt, die Masse nach dem Erkalten mit Wasser auszieht, den Rückstand abermals mit Schwefel und kohlensaurem Natron zusammen erhitzt und auszieht. Die blaue Farbe erzeugt man, indem man auf eine eiserne Platte eine Schicht Schwefel, darauf eine Schicht des gepulverten Rückstandes streut und dann den Schwefel wegbrennt. Dies Verfahren wird mehrere Male wiederholt, bis das Pulver eine lasurblaue Färbung angenommen hat.

Fluoraluminium. $Al_2\,Fl_3$. Unter den Verbindungen des natürlichen **Fluoraluminiums** ist die wichtigste der **Topas**, ein bekannter Edelstein, der aus Fluoraluminium, kieselsaurer Thonerde und Thonerde besteht ($2\,Al_2\,O_3, SiO_3 + Al_2\,Fl_3 + Al_2\,O_3$).

Reagentien auf Thonerde. **Thonerde** wird dadurch erkannt, daß in ihren Lösungen durch kohlensaure Alkalien und Aetzammoniak ein gallertartiger Niederschlag entsteht, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löst. Kali bewirkt denselben Niederschlag; derselbe löst sich aber im überschüssigen Kali, weil sich die Thonerde gegen das Kali als Säure verhält. Durch Ammoniumsulfhydrat (Schwefelammo-

nium) wird die Thonerde aus ihren Lösungen als Hydrat gefällt
$(Al_2O_3, 3\,ClH + (3\,NH_4S, SH) = Al_2O_3 + 3\,(NH_4Cl) + 6\,SH)$.

Aus der Lösung der Thonerde in Kali wird dieselbe durch Salmiak als Hydrat gefällt; denn

$$(Al_2O_3 + 3\,KO) + 3\,NH_4Cl = Al_2O_3\,(+ 3\,KCl + 3\,NH_4O).$$

In der Verbindung läßt sich die Thonerde vor dem Löthrohre entdecken, indem man die Probe auf der Kohle glüht, mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und abermals glüht. Die Thonerde giebt sich durch eine entstandene erdige, schöne blaue Masse zu erkennen, die aus thonsaurem Kobaltoxydul besteht.

Neun weniger wichtige Metalle.

Auf das Aluminium folgen neun Metalle, die nur von untergeordneter Wichtigkeit sind und meistens nur sehr selten vorkommen; es wird daher hinreichend sein, ihre Namen und ihr Vorkommen anzuführen. Diese neun Metalle heißen: Beryllium oder Glycium, Zirkonium, Yttrium, Erbium, Terbium, Thorium, Lanthan, Didym und Cer. Neun weniger wichtige Metalle.

Das Beryllium oder Glycium kommt als Beryllerde, Be_2O_3 in Verbindung mit Kieselsäure und Thonerde in dem Smaragd und Aquamarin vor. Die Beryllerde hat mit der Thonerde große Aehnlichkeit; die chemischen Eigenschaften der Beryllerdesalze sind ziemlich dieselben wie die der Thonerdesalze; die Beryllerde wird aus ihren Lösungen durch dieselben Reagentien gefällt. Die Beryllerde unterscheidet sich aber von der Thonerde dadurch, daß sie durch kohlensaures Ammoniak aus ihren Lösungen zwar gefällt, in einem großen Ueberschusse des Fällungsmittels wieder aufgelöst wird, während sich die Thonerde in kohlensaurem Ammoniak nicht löst. Das verschiedene Verhalten beider Erden mit Kobaltlösung vor dem Löthrohre — Beryllerde wird nämlich nicht verändert, während Thonerde blau gefärbt wird — kann ebenfalls zum Unterscheiden beider dienen. Beryllium. Be oder Gl.

Zirkonium. Zr.

Das **Zirkonium** kommt als **Zirkonerde**, Zr_2O_3 mit Kieselsäure verbunden in dem **Zirkon** Zr_2O_3, SiO_3 und in dem **Hyacinth** vor. Nach **Svanberg** ist das, was man bis jetzt für Zirkonerde gehalten hat, ein Gemenge von mehreren Oxyden noch unbekannter Elemente. Das eine der letztern wurde von diesem Chemiker **Norium** genannt.

Yttrium. Y. Erbium. E. Terbium. T.

In dem **Gadolinit**, einem Feldspath Scandinaviens findet sich eine eigenthümliche Erde, die nach ihrem Fundorte **Ytterby** **Yttererde** genannt wurde. Diese Erde ist aber ein Gemenge mehrerer Oxyde, unter denen drei, bisher noch unbekannten Metallen angehören; diese Metalle sind das **Yttrium** und als Oxyd die eigentliche **Yttererde**, das **Terbium** und als Oxyd die **Terbinerde**, und das **Erbium** und als Oxyd die **Erbinerde**. Sie kommen ferner vor im **Orthit** und **Yttrotantalit**.

Thorium. Th.

Das **Thorium** findet sich in der **Thorerde**, welche an Kieselsäure gebunden in dem **Thorit** $3\,ThO, SiO_3 + 3\,HO$, im **Pyrochlor** und **Monazit** vorkommt.

Lanthan. La. Didym. D. Cer. Ce.

Die drei Metalle **Lanthan**, **Didym** und **Cer** finden sich als Oxyde im **Cerit**, **Orthit**, **Gadolinit**, **Yttrocerit**. Die Trennung dieser Metalloxyde von einander ist noch nicht scharf bestimmt, deßhalb können die Eigenschaften derselben nicht genau angegeben werden.

Mangan (Mn).

(Aequivalent = 27,7; spec. Gew. = 8,0.)

Mangan. Vorkommen und Eigenschaften.

Das **Mangan** gehört zu den Metallen, welche sich zwar nicht in großer Menge, doch außerordentlich verbreitet in der Natur finden. Es kommt niemals gediegen, sondern oxydirt in der Asche von Pflanzen, in den Knochen und dem Blute, in vielen Mineralien vor, und macht einen fast steten Begleiter des Eisens aus. Diejenigen Mineralien, in welchen das Mangan einen Hauptbestandtheil ausmacht, werden Manganerze genannt; die wichtigsten derselben sind der **Pyrolusit** oder das **Graumanganerz**

(Braunstein), der Hausmannit, Manganit und Braunit. Das Mangan wird als Metall nie angewendet. Es ist von grauer Farbe, spröde und von feinkörnigem Bruche. An der Luft oxydirt es sich schnell; dasselbe geschieht in Wasser unter Wasserstoffentwickelung. Man stellt das metallische Mangan dar, indem man ein Oxyd des Mangans mit Kohle und Oel mischt und in einem Gebläseofen der heftigsten Hitze aussetzt. Das Oel dient seines Kohlenstoffgehaltes wegen nur zur Beschleunigung der Reduction. Darstellung des Mangans.

Das Mangan ist dasjenige Metall, welches sich in den meisten Verhältnissen mit dem Sauerstoff verbindet; man kennt sechs solcher Verbindungen, von denen sich zwei als Säuren verhalten. Diese Verbindungen sind folgende: Oxydationsstufen des Mangans.

das Manganoxydul	$Mn\,O$	$= Mn\ O$	$= Mn_6\ O_6$;
das Manganoxyd-oxydul	$Mn\,O_1{}^1/_3$	$= Mn_3\ O_4$	$= Mn_6\ O_8$;
das Manganoxyd	$Mn\,O_1{}^1/_2$	$= Mn_2\ O_3$	$= Mn_6\ O_9$;
das Mangansuperoxyd	$Mn\,O_2$	$= Mn\ O_2$	$= Mn_6\ O_{12}$;
die Mangansäure	$Mn\,O_3$	$= Mn\ O_3$	$= Mn_6\ O_{18}$;
die Uebermangansäure	$Mn\,O_3{}^1/_2$	$= Mn_2\ O_7$	$= Mn_6\ O_{21}$.

Die erste Reihe der Formeln zeigt die Menge des Sauerstoffs auf ein Aequivalent Mangan, und die zweite Reihe die gebräuchlichen Formeln dieser Verbindungen. Die dritte Reihe soll die Beziehungen dieser verschiedenen Verbindungen unter einander deutlicher machen.

Das **Manganoxydul** kommt in der Natur nie rein, sondern mit Kieselsäure in **Mangankiesel** und mit Kohlensäure im **Manganspath** vor. Im reinen Zustande bildet es ein graugrünes Pulver, das sich an der Luft schnell oxydirt und sich beim Erwärmen in derselben schon von selbst entzündet. Als Hydrat ist es weiß, aber nur sehr wenig stabil, an der Luft färbt es sich sehr schnell braun und geht in Manganoxydhydrat über. Man stellt das Manganoxydul dar, indem man über erhitztes Manganoxydul. $Mn\,O$.

Mangansuperoxyd oder über jedes andere Oxyd Wasserstoffgas so lange leitet, als sich noch Wasser bildet, das entstandene Oxydul, in der mit Wasserstoff angefüllten Röhre erkalten läßt, und dann schnell in Gläser verschließt. Indem sich hier der Wasserstoff eines Theils des in dem Oxyde enthaltenen Sauerstoffs bemächtigt, bildet sich Wasser und es bleibt die niedrigste Oxydationsstufe, das Oxydul zurück.

Eine andere Methode besteht darin, Manganchlorür ($Mn\,Cl$) mit kohlensaurem Natron ($Na\,O, CO_2$) und Salmiak zusammenzuschmelzen; indem zuerst beide Substanzen auf einander einwirken, bildet sich Natriumchlorür (Kochsalz) und kohlensaures Manganoxydul, denn

$$Mn\,Cl + Na\,O, CO_2 = Na\,Cl + Mn\,O, CO_2$$

letztere Verbindung verliert aber bei längerem Glühen den Kohlenstoff der Kohlensäure und auch einen Theil des Sauerstoffs derselben und es bleibt Manganoxyd-oxydul zurück. Indem der Wasserstoff des Salmiaks auf diese Verbindung einwirkt, bildet sich Wasser und Manganoxydul ($Mn_3\,O_4 + H = 3\,Mn\,O + HO$). Als Hydrat erhält man das Manganoxydul, wenn man zu der Lösung eines Oxydulsalzes Kali, Natron oder Ammoniak setzt; es erscheint als weißer Niederschlag, der an der Luft schnell ins Braune oder Schwarzbraune übergeht.

Manganoxyd-oxydul. Mn_3O_4.

Das Manganoxyd-oxydul findet sich in dem Mineral Hausmannit oder Schwarzmanganerz. Es entsteht, wenn eine andere Oxydationsstufe des Mangans heftig geglüht wird; wir sahen es schon sich bilden, bei Gelegenheit der Darstellung des Sauerstoffes aus dem Braunstein durch bloßes Erhitzen.

Manganoxyd. Mn_2O_3.

Das Manganoxyd kommt wasserfrei und krystallisirt in dem Braunit, nicht krystallisirt in dem Hartmanganerz und als Hydrat in dem Manganit vor. Diese Verbindung kann künstlich ganz rein nur schwierig dargestellt werden. Berzelius schreibt vor, schwefelsaures Manganoxydul mit salpetersaurem

Baryt zu fällen und das entstandene salpetersaure Manganoxydul gelinde zu glühen; es bleibt reines Oxyd zurück. Mit Säure zusammengebracht, zerfällt es in Oxydul, das sich löst, und in Superoxyd, das sich ausscheidet. Das Hydrat kommt als Manganit häufig mit dem Braunstein ($Mn\,O_2$) verbunden vor; es unterscheidet sich von demselben durch röthlich braunen Strich; der Braunstein giebt ein schwarzes, graphitähnliches Pulver. Mit Schwefelsäure oder Salzsäure zusammengebracht, giebt das Manganoxyd braune Lösungen, die sich beim Erhitzen zersetzen in Sauerstoff oder Chlor und in schwefelsaures Manganoxydul oder Chlorür. Glasflüsse werden durch diese Oxydationsstufe des Mangans violett gefärbt; Amethyst ist ein durch diese Verbindung gefärbter Quarz. Das Manganoxyd ist eine sehr schwache Base; die schwefelsaure Lösung desselben giebt mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz, den sogenannten Manganalaun, $KO, SO_3 + Mn_2\,O_3, 3\,SO_3$, in welchem die Thonerde im gewöhnlichen Alaun, durch Manganoxyd ersetzt worden ist. Das Manganoxyd ist demnach isomorph mit der Thonerde. Manganalaun.

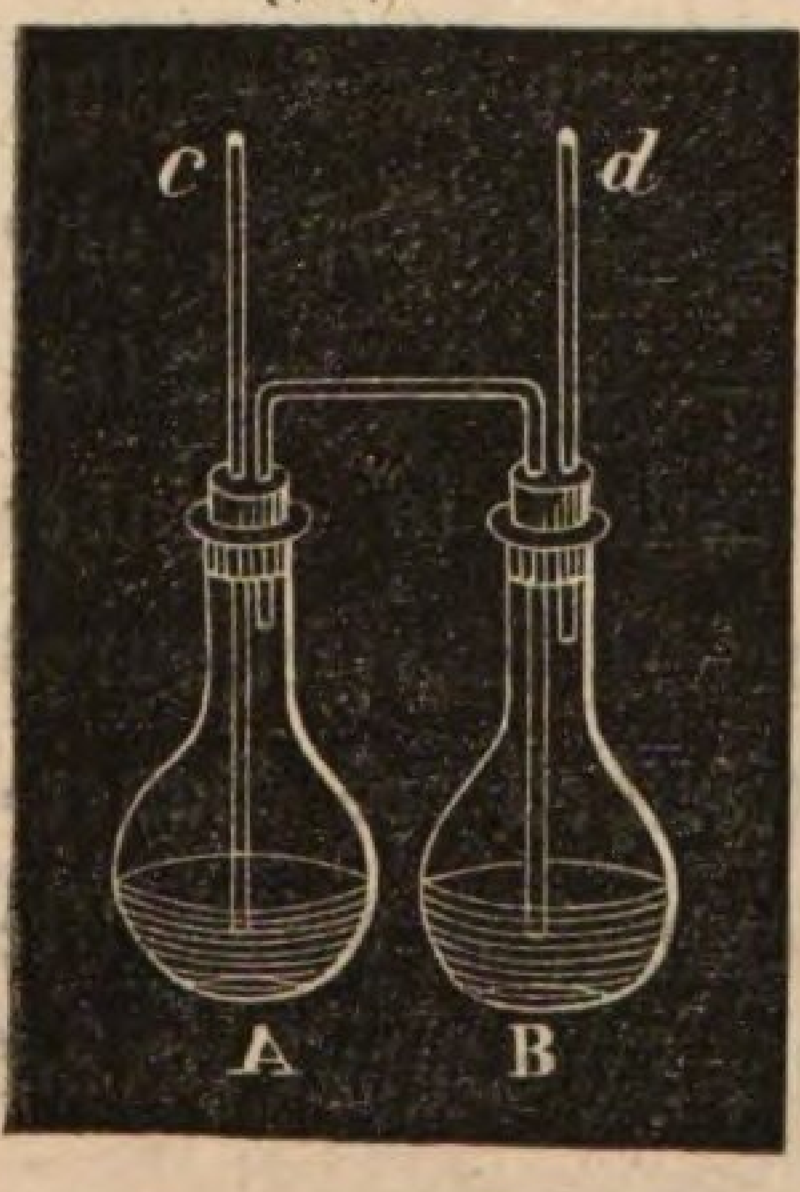
Das Mangansuperoxyd, Graubraunsteinerz oder der Braunstein ist die wichtigste Verbindung des Mangans. Sie findet sich in großer Menge in der Natur als Pyrolusit, der in geraden rhombischen Säulen oder in strahlig krystallinischen Massen vorkommt. Als Hydrat erhält man das Mangansuperoxyd, wenn man Mangansäure mit Schwefelsäure oder Salpetersäure behandelt. Wenn man Mangansuperoxyd stark erhitzt, so entweicht ein Drittheil des darin enthaltenen Sauerstoffs, und es bleibt Manganoxyd-oxydul zurück ($3\,Mn\,O_2 = Mn_3\,O_4, + 2\,O$); durch Digestion von Schwefelsäure mit Braunstein in gelinder Wärme, erhält man eine rothe Flüssigkeit, welche schwefelsaures Manganoxyd enthält und es entweicht ein Viertheil des Sauerstoffs des Superoxydes; durch Erhitzen aber entweicht die Hälfte des Sauerstoffs und es bleibt schwefelsaures Manganoxydul zurück Mangansuperoxyd. $Mn\,O_2$.

($MnO_2 + SO_3 = MnO, SO_3 + O$). Siehe übrigens die Darstellung des Sauerstoffs, Seite 45. In der Glühhitze oxydirt der entweichende Sauerstoff alle oxydirbaren Körper; man bedient sich daher desselben zur Darstellung der schwefligen Säure, indem man Schwefel mit Mangansuperoxyd erhitzt ($MnO_2 + 2S = MnS + SO_2$), und hauptsächlich zur Darstellung von Chlorgas, indem man Salzsäure mit diesem Superoxyd erwärmt (Vgl. Seite 115). Man wendet das Mangansuperoxyd zum Entfärben des Glases, weil es durch seinen freiwerdenden Sauerstoff die färbenden kohlenstoffhaltigen Substanzen zu Kohlensäure oxydirt, zur Darstellung des Sauerstoffs und vor allem zur Darstellung des Chlors behufs der Chlorkalkfabrikation an.

Braunsteinprobe. Häufig enthält das künstliche Mangansuperoxyd andere, niedrigere Oxydationsstufen des Mangans oder auch fremde Substanzen beigemengt. Um genau die Menge des darin enthaltenen Superoxydes (MnO_2) kennen zu lernen, hat man mehrere Methoden vorgeschlagen, von denen die von Will und Fresenius angegebene, die genauesten Resultate giebt. Diese Methode gründet sich darauf, daß ein Aequivalent Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt, durch seinen freiwerdenden Sauerstoff, ein Aequivalent Oxalsäure (Kleesäure) C_2O_3, HO in zwei Aequivalente Kohlensäure umzuwandeln vermag, denn

$$MnO_2 + SO_3, HO + C_2O_3, HO = MnO, SO_3 + 2HO + 2CO_2.$$

Fig. 72.



Um den Versuch auszuführen, bedient man sich desselben Apparates, der schon bei der Alkalimetrie zur Prüfung der Soda und der Pottasche erwähnt worden ist (Fig. 72).

In den Kolben A bringt man den zu untersuchenden, genau abgewogenen Braunstein, dazu $2^1/_3$ Theile neutrales oxalsaures Kali (KO, C_2O_3) und so viel Wasser, daß der Kolben ungefähr $^2/_3$ angefüllt ist. Der

Kolben B wird eben so, wie bei dem alkalimetrischen Versuche zur Hälfte mit englischer Schwefelsäure angefüllt. Nachdem der Apparat auf diese Weise in Stand gesetzt worden ist, wird die Röhre c mit etwas Wachs verschlossen und der Apparat darauf gewogen. Dann läßt man durch Saugen auf die schon bekannte Weise etwas Schwefelsäure in den Kolben A treten. Durch diese Schwefelsäure wird die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd, der Braunstein aber in Manganoxydul und Sauerstoff zersetzt; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Kohlenoxyde zu Kohlensäure, welche mit dem andern, durch die Zersetzung der Oxalsäure entstandenen Aequivalent Kohlensäure, durch die Schwefelsäure des Kolbens B entweicht und auf diese Weise getrocknet wird. Das Herübersaugen der Schwefelsäure wird wiederholt, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Durch nachheriges Wägen erfährt man den Gewichtsverlust, den der Apparat durch die Kohlenentwickelung erlitten hat. Die Menge der Kohlensäure entspricht einer aequivalenten Menge Mangansuperoxyd in dem Braunstein.

Hätte man 4,00 Gramme Braunstein genommen und einen Gewichtsverlust von 3,5 Gramme Kohlensäure erfahren, so macht man folgenden Ansatz. Das Gewicht zweier Aequivalente Kohlensäure verhält sich zum Aequivalent des Mangansuperoxydes, wie die gefundene Menge Kohlensäure zu X, also

$$(2\,CO_2 = 44) : (Mn\,O_2 = 43{,}7) = 3{,}50 : X$$

$$X = 3{,}47.$$

In 4,00 Gramme Braunstein waren demnach enthalten 3,37 Gramme Mangansuperoxyd, was 86,7 Procenten entspricht.

Andere Methoden, Braunstein zu prüfen, gründen sich darauf, daß man Braunstein mit Salzsäure erhitzt und das entweichende Chlorgas in Kalilauge leitet, in der Kalilösung wird dann das Chlor auf die Weise bestimmt, welche bei Gelegenheit des Chlorkalks (Chlorometrie) angegeben worden ist; oder daß man einen Theil Braunstein mit zwei Theilen Salmiak mengt und in

einer Retorte erhitzt, es entwickelt sich hierbei Stickstoffgas, das in einer Röhre aufgefangen und gemessen wird, 57,9 Stickstoff entsprechen 100 Sauerstoff. Der Vorgang hierbei ist folgender. Durch die Verbindung des Sauerstoffs des Mangansuperoxydes mit dem Wasserstoff des Salmiaks bildet sich Wasser, das Chlor des Salmiaks verbindet sich mit dem Mangan zu Manganchlorür, und Stickstoff entweicht, denn

$$2\,MnO_2 + NH_4Cl = 4\,HO + MnCl(Mn) + N.$$

Beide Methoden geben keine genügenden Resultate, da sich Chlor und Stickstoff, nach diesen Verfahren, auch aus niedrigeren Oxydationsstufen entwickeln.

Mangansäure. MnO_3.

Die Mangansäure ist isolirt noch nicht dargestellt worden, sie findet sich nirgends in der Natur und wird in ihren Verbindungen mit Basen nur künstlich erhalten. Die wichtigste Verbindung derselben ist die mit Kali, das mangansaure Kali, KO,MnO_3; man erhält sie, wenn man irgend eine Oxydationsstufe des Mangans mit Kali zusammenglüht und die geglühte Masse mit Wasser auszieht, das mangansaure Kali erscheint dann in schöngrüner Lösung, aus welcher es sich, bei langsamen Verdunsten unter dem Recipienten einer Luftpumpe, in schönen grünen Krystallen absetzt (Mitscherlich). Die grüne Lösung, welche noch freies Alkali enthält, geht an der Luft, indem letzteres mit Kohlensäure gesättigt wird, in eine violette, dann in eine rothe und zuletzt in eine fast farblose über, dabei setzen sich braune Flecken von Manganoxyd und Mangansuperoxyd ab. Die Gegenwart organischer Substanzen befördert die Zersetzung der Mangansäure. Dieses Farbenwechsels wegen hat man das mangansaure Kali, mineralisches Chamäleon genannt; die rothe Färbung rührt von der Bildung der nächstfolgenden Oxydationsstufe, der Uebermangansäure her. Die mangansauren Salze sind mit den chromsauren und schwefelsauren isomorph.

Mineralisches Chamäleon.

Die Uebermangansäure ist eben so wenig haltbar, als die Mangansäure, jedoch ist sie isolirt dargestellt worden. Diese Säure wird nur sehr schwierig in strahligen Krystallen erhalten; ihre wässrige Lösung ist purpurroth; bei 33—40° zersetzt sie sich in Sauerstoff und in Mangansuperoxydhydrat; sie zerstört ferner alle Farbstoffe. Die trockne Säure detonirt heftig, wenn man sie mit Phosphor, Schwefel, Jod u. s. w. zusammenreibt. Sie erzeugt sich, wie schon erwähnt worden ist, wenn man eine Lösung von mangansaurem Kali an der Luft stehen läßt; sie bildet sich ferner, wenn man lösliche Manganverbindungen mit Chlorkalklösung oder unterchlorigsauren Alkalien erhitzt. Dargestellt wird diese Säure, indem man chlorsaures Kali mit Aetzkali und Mangansuperoxyd zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht und die erhaltene, purpurrothe Lösung von übermangansaurem Kali krystallisiren läßt, das Kalisalz wird durch salpetersaures Silberoxyd, das Silberoxydsalz durch Barytwasser und das Barytsalz durch Schwefelsäure zerlegt, die purpurrothe Lösung wird zur Trockne verdampft. Die Verbindung mit Kali, das übermangansaure Kali, bildet intensiv rothgefärbte Krystalle, die sich schon in Wasser lösen und mit dem überchlorsauren Kali isomorph sind.

Uebermangansäure. Mn_2O_7.

Uebermangansaures Kali. $Mn_2O_7 + KO$.

Das Schwefelmangan (Mangansulfuret) kommt in der Natur in krystallinischen eisenschwarzen Massen als Manganglanz oder Manganblende vor. Künstlich erhält man es auf trocknem Wege als Nebenproduct bei der Bereitung der schwefligen Säure, durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefel und auf nassem Wege, indem man ein neutrales mit etwas Ammoniak versetztes Manganoxydulsalz mit Schwefelwasserstoffgas fällt. Im letzteren Falle erscheint das Schwefelmangan als fleischrother Niederschlag, der sich beim Trocknen an der Luft bräunt.

Verbindungen des Mangans mit den Salzbildern. Schwefelmangan. MnS.

Das Manganchlorür wird als Nebenproduct bei der Be-

Manganchlorür. $MnCl$.

reitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure erhalten, es erscheint dann als rosenrothe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abdampfen rosenrothe, vierseitige Tafeln absetzen. Es dient in der Färberei, so wie zuweilen zur Reinigung des Leuchtgases.

Verbindungen des Manganoxyduls mit Säuren. MnO, CO_2.

Die Verbindungen des Manganoxyduls mit den Säuren oder die Manganoxydulsalze sind farblos oder blaßrosenroth; zu erwähnen sind das kohlensaure Manganoxydul oder der Manganspath, der in der Natur in rosenrothen Krystallen und künstlich dargestellt als weißes, in Wasser unlösliches Pulver erscheint; ferner das schwefelsaure Manganoxydul oder der

MnO, SO_3.

Manganvitriol, MnO, SO_3; man erhält diese Verbindung als Nebenproduct bei der Bereitung des Sauerstoffs aus Braunstein und Schwefelsäure, und mit schwefelsaurem Natron gemischt bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure. Unter 6° krystallisirt diese Verbindung aus ihrer Lösung mit 7 Aequivalenten Wasser, die Krystalle haben die Form des Eisenvitriols; zwischen 7—20° krystallisirt sie mit 5 Aequiv. Wasser in Krystallen von der Form des Kupfervitriols.

Reagentien auf Mangan.

Wohl wenige Substanzen lassen sich, in so geringen Spuren, in Verbindungen so leicht nachweisen, als das Mangan. Man erkennt dasselbe, indem man eine geringe Menge der Verbindung auf einem Platinblech mit kohlensaurem Natron und Salpeter zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse erscheint von entstandenem mangansaurem Alkali dunkelgrün gefärbt. Eine andere Methode, Mangan, als Oxydul, in Lösungen nachzuweisen, besteht darin, einige Tropfen derselben mit überschüssigem unterchlorigsaurem Kali zu kochen; es bildet sich Mangansuperoxydhydrat, das sich in braunen Flocken abscheidet und eine darüber stehende, von übermangansaurem Kali rothgefärbte Flüssigkeit. Außerdem läßt sich das Ammoniumsulfhydrat als Reagens auf Manganoxydulsalze anwenden.

Dritte Gruppe.

Eisen (Fe).

(Aequivalent = 28,0; spec. Gewicht = 7,8.)

Das Eisen ist das wichtigste aller Metalle. Es findet sich theils gediegen, in dem Meteoreisen, theils mit Sauerstoff verbunden in dem Magneteisenstein, dem Eisenglanz, dem Rotheisenstein oder Blutstein, dem Brauneisenstein, dem gelben Ocker oder Gelbeisenstein und dem Raseneisenstein; es findet sich ferner oxydirt an Kohlensäure gebunden im Spatheisenstein und Junkerit und dann in großer Menge mit Kieselsäure verbunden. Diejenigen dieser Verbindungen, welche man zur Gewinnung des Eisens im Großen anwendet, heißen Eisenerze. Reines Eisen ist von fast silberweißer Farbe, sehr zähe und weich, so daß es ohne zu zerbrechen, hin und her gebogen werden kann. In der Rothglühhitze wird es so weich, daß es durch Hämmern und Walzen in verschiedene Formen gebracht werden kann. In der Weißglühhitze wird es noch weicher; mehrere Stücke lassen sich bei dieser Temperatur zu einem einzigen durch Hämmern oder Pressen vereinigen; es ist daher schweißbar. Das reine Eisen kann nur bei sehr hoher Temperatur geschmolzen werden, beim langsamen Erkalten der geschmolzenen Masse zeigt es einige Neigung zum Krystallisiren. Das Eisen ist unter allen Metallen bei gleicher Härte das zäheste, es wird vom Magnet angezogen und wird auch selbst magnetisch; bleibend behält es aber nur dann den Magnetismus, wenn es kohlehaltig ist. In luftfreiem Wasser kann Eisen ohne Veränderung aufbewahrt werden, in lufthaltigem oxydirt es sich; es findet Bildung von Ammoniak, durch den Stickstoff der in dem Wasser enthaltenen Luft und den Wasserstoff des zersetzten Wassers, statt. Das Eisen läßt sich unverändert aufbewahren, wenn es mit einer

Eisen. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

geringen Menge Zink versetzt wird, wodurch es electronegativ wird; auf diesem Verfahren beruht das Galvanisiren des Eisens. Bei erhöhter Temperatur wird das Wasser zersetzt, es bildet sich Eisenoxyd-oxydul und Wasserstoff wird frei. In trockner Luft verändert sich das Eisen nicht, in feuchter hingegen überzieht es sich sehr bald mit einer Schicht von Eisenoxyd (Rost). Das Eisen verbindet sich mit den meisten Nichtmetallen, die Verbindung ist häufig mit bedeutender Licht- und Wärmeentwickelung begleitet. Mit den Metallen bildet es nur wenig Legirungen, mit dem Quecksilber amalgamirt es sich nicht. In verdünnten Säuren löst es sich leicht auf, indem es an die Stelle des Wasserstoffs tritt; in sehr concentrirten Säuren ist es schwer löslich. Mit verdünnter Salpetersäure übergossen, bildet es Stickstoffoxydul. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Eisen unter gewissen Umständen mit der Salpetersäure; taucht man ein reines Stück Draht, z. B. eine Stricknadel, in Salpetersäure von 1,30—1,35 spec. Gewicht, so löst sich das Stück unter Gasentwickelung auf; das Eisen kann aber auch in einen Zustand versetzt werden werden, in welchem es von Salpetersäure nicht gelöst wird, diesen Zustand nennt man den passiven. In den passiven Zustand wird das Eisen auf verschiedene Weise versetzt, z. B. indem man das eine Ende des Drahtes einige Sekunden lang in eine Flamme hält und nach dem Erkalten allmälig mit dem oxydirten Ende voran, in die Salpetersäure taucht, oder durch mehrmaliges Eintauchen des einen Endes des Drahtes in concentrirte Salpetersäure und Abwaschen mit Wasser. Diese Indifferenz gegen chemische Einwirkung findet nicht allein bei Salpetersäure, sondern auch bei einigen Salzlösungen statt.

Gewinnung des Eisens.

Chemisch reines Eisen erhält man nur, indem man über erhitztes Eisenoxyd, Wasserstoffgas leitet; es bildet sich Wasser und das Eisen bleibt metallisch in feinzertheilter Gestalt zurück.

Zum größten Theile stellt man im Großen das Eisen durch

einen ziemlich verwickelten Hüttenproceß aus seinen Erzen dar. Der ganze Proceß läßt sich eintheilen

1) in die Abscheidung oder Reduction des Eisens aus den Erzen in den sogenannten Hohöfen,

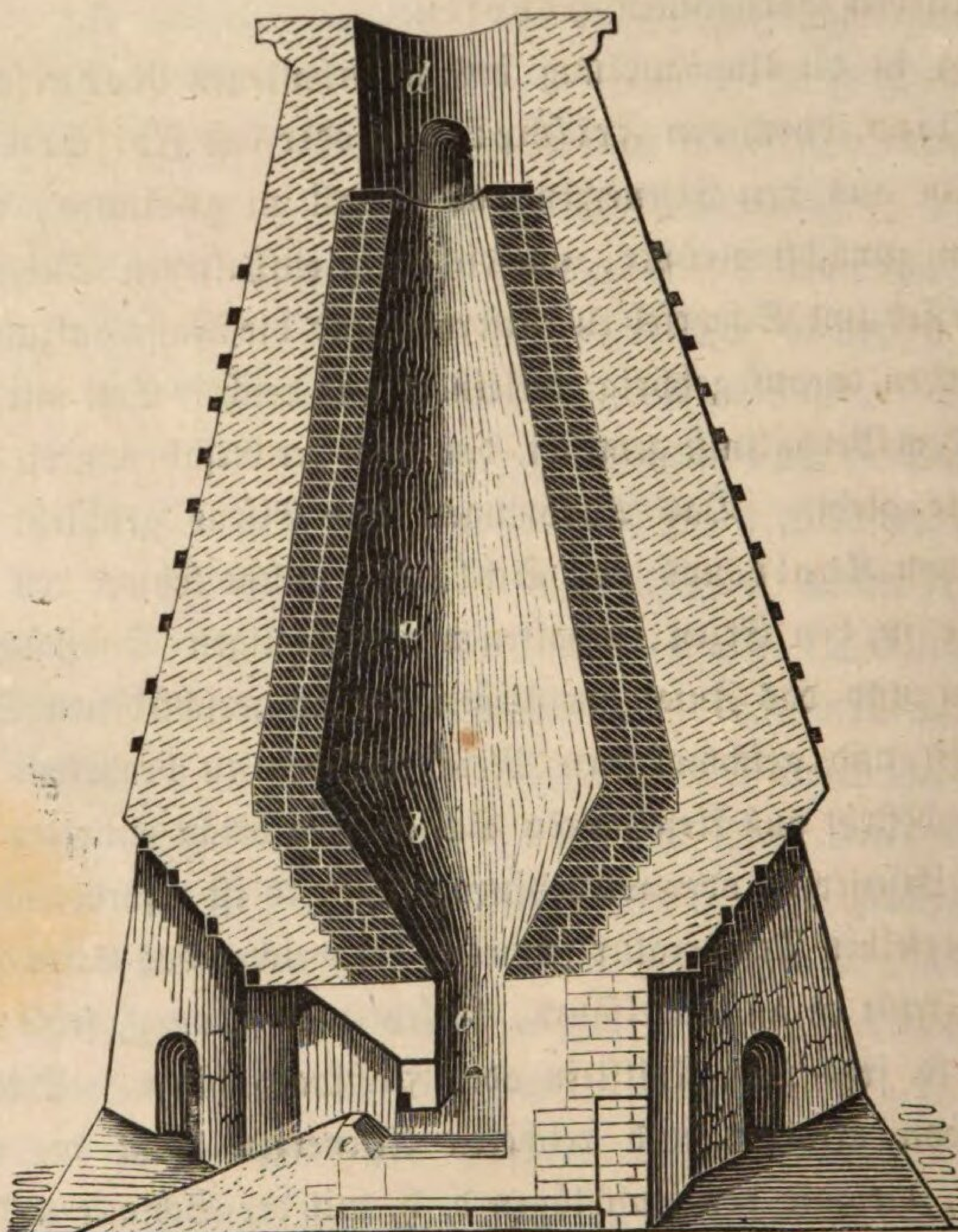
2) in die Umwandlung des so erhaltenen Roheisens in Stabeisen, durch den Frischproceß oder das Frischen.

Um aus den Eisenerzen das Metall zu gewinnen, werden dieselben zunächst geröstet, um die darin enthaltenen Substanzen, wie Wasser und Schwefel zu entfernen und die Masse aufzulockern. Sie werden darauf gehörig zerkleinert und reichere Erze mit ärmeren in dem Verhältniß gemischt, das nach der Erfahrung die größte Ausbeute giebt. Das Ausbringen des Eisens geschieht durch Zusatz von Kohle und von Schlacke, welche letztere den Zweck hat, die in den Erzen enthaltenen fremdartigen Substanzen zu entfernen und das Zusammenfließen der an verschiedenen Stellen reducirten und geschmolzenen Metalltheilchen zu bewirken. Die Schlacke besteht aus kieselsauren Salzen und bricht entweder schon mit den Eisenerzen oder wird hinzugefügt; es ist erforderlich, daß sie bei derselben Temperatur schmelze, bei welcher das Eisen flüssig wird. Fehlt es an Kieselsäure, so setzt man Quarz, fehlt es an Basen, so setzt man Kalkstein oder Flußspath hinzu. Das Gemenge von ärmeren und reicheren Eisenerzen heißt die Gattirung, die mit den Zuschlägen d. h. mit der Schlacke und dem Brennmaterial gemengte Gattirung, die Beschickung, letztere darf nicht über 50 p. Ct. Eisen enthalten. Hohofenproceß.

Beschreibung des Hohofens.

Das Schmelzen geschieht in dem Hohofen, siehe beifolgende Zeichnung (Fig. 73).

Fig. 73.



Ein solcher Hohofen ist ein Schachtofen von 20—50 Fuß Höhe, welcher aus dem Schacht a, der Rast b und dem Gestell c besteht. Im Gestell befinden sich, einander gegenüber liegend, zwei Oeffnungen mit eingesetzten, halbcylindrischen Röhren, den Formen, in welche die Mundstücke, die Düsen, der Windleitungsröhren, welche den Hohofen mit Luft versehen, eintreten. Die obere Oeffnung des Schachtes heißt die Gicht d, durch dieselbe wird die Beschickung in den Hohofen gebracht, letzterer ist entweder

in einem Abhang gebaut, so daß man auf einem Wege zur Gicht gelangen kann oder es führt zu derselben eine schiefe Ebene, die sogenannte Gichtbrücke. Der untere Theil des Gestelles ist nach der Vorderseite hin verlängert und bildet den Vorheerd, der vorn durch den Wallstein e geschlossen ist. Auf der einen Seite steht der Wallstein von der Wand ab und bildet eine Spalte, die sogenannte Abstichöffnung, sie dient zum Ablassen des geschmolzenen Eisens und ist während des Schmelzens verstopft.

Gang der Schmelzung. Das Ausschmelzen geht auf folgende Weise vor sich. Zuerst wird der Ofen angeheitzt, indem man auf dessen Boden Holz anzündet und darauf das Brennmaterial bringt, bis endlich der ganze Schacht mit glühenden Kohlen angefüllt ist. Zu gleicher Zeit setzt man die Gebläse in Thätigkeit und trägt schichtweise Kohlen oder ein anderes Brennmaterial und die beschickten Erze ein. Jemehr die Hitze zunimmt, je tiefer sinken die Erze in den Ofen ein; gelangen dieselben in die Gegend der Form, in welcher die Hitze am bedeutendsten ist, so schmilzt die Kieselerde mit den vorhandenen Erden und Oxyden zu Schlacke zusammen, während das schon früher reducirte Eisen sich mit dem Kohlenstoff zu Roheisen oder Gußeisen vereinigt. Das geschmolzene Eisen sammelt sich am Boden des Gestelles an; auf denselben schwimmen die Schlacken, die man über den Wallstein abfließen läßt. Das Eisen wird entweder aus dem Vorheerd geschöpft, oder man läßt es durch Einstoßen der Verstopfung der Abstichöffnung über Rinnen in die zubereiteten Formen (Flossen oder Gänse) fließen.

Theorie der Schmelzung. Die vermittelst der Düsen in den Hohofen eintretende Luft giebt mit den brennenden Kohlen Kohlensäure (CO_2), welche aber, indem sie durch die höherliegenden Schichten der Kohlen strömt zu Kohlenoxyd ($CO_2 + C = 2\,CO$) reducirt wird. Die einströmende Luft enthält aber auch Wasserdampf, der in freien Wasserstoff und in Sauerstoff zersetzt wird, welcher letztere sich mit der Kohle zu Kohlenoxyd verbindet. Außerdem bilden sich noch Cyan-

wasserstoffsäure (Blausäure) und wenn Steinkohlen als Brennmaterial angewendet wurden, Ammoniak in so großer Menge, daß man nach Bunsen aus dem Alfreton-Hohofen in England, ohne Kostenerhöhung des Betriebes und ohne die geringste Störung des Eisenprocesses täglich über zwei Centner Salmiak gewinnen könnte. Diese reducirenden Gase treffen die Erze bei ihrem Niedersinken und bewirken die Reduction der Metalloxyde, diese Gase entweichen durch die Gicht als Gichtgase. Das reducirte Eisen wird dann, indem es tiefer sinkt, geschmolzen und durch die Schlacke vereinigt. Der oberste Theil des Hohofens über a läßt sich demnach als ein Röstofen, der mittlere a als der Reductionsraum, und der unterste b als Schmelzofen betrachten. Aus neueren Untersuchungen geht hervor, daß die in so großer Menge sich bildende Blausäure, indem sie sich mit den in dem Brennmaterial und den Schlacken enthaltenen Alkalien und Erden zu blausauren Salzen oder Cyanmetallen vereinigt, wesentlich bei der Reduction der Eisenerze mitwirkt. Die Gichtgase können als Leuchtmaterial benutzt werden, da dieselben einen großen Theil der Producte der trocknen Destillation des Holzes, besonders Kohlenwasserstoffgas oder Leuchtgas und Kohlenoxydgas enthalten. Man nimmt an, daß von 100 Th. Brennmaterial nur 17 Th. in dem Hohofen zur Realisation gelangen, während 83 Theile in der Gicht in Form brennbarer Gase verloren gehen. — Einen bedeutenden Vortheil zieht man bei dem Eisenschmelzprocesse durch Speisen des Hohofens mit heißer Luft, das Erhitzen der Luft geschieht durch Erwärmen vermittelst der Gichtflamme.

Roheisen. Das auf diese Weise erhaltene Eisen heißt das Roheisen oder Gußeisen, und ist kein reines, sondern ein Kohlenstoffeisen, das mehr oder weniger bedeutende Mengen von Silicium, Schwefel, Phosphor, Aluminium u. a. enthält. Das Roheisen ist leicht schmelzbar; diese Eigenschaft erhält es durch den Koh-

lenstoff; der Kohlenstoff ist deshalb als wesentlicher Bestandtheil des Roheisens zu betrachten. Die Farbe und die Verschiedenheit des Roheisens wird weniger durch die Menge des darin enthaltenen Kohlenstoffs, als vielmehr durch die verschiedene Art und Weise, in welcher der Kohlenstoff in dem Eisen vorkommt, bedingt. Nur ein Theil des Kohlenstoffes ist mit dem Eisen chemisch verbunden, ein anderer Theil ist als Graphit mechanisch beigemengt. Man unterscheidet weißes Roheisen (fonte blanche), das sich an seiner weißen Farbe und seinem starkem Glanze erkennen läßt. Bisweilen ist es von besonders spiegelndem Glanze; man nennt es dann Spiegeleisen oder Spiegelfloß. Geht die Farbe des weißen Eisens in eine bläulichgraue über, so entsteht diejenige Varietät, die sich durch zackigen Bruch unterscheidet. Das graue Roheisen (fonte grise) ist lichtgrau bis dunkelschwarzgrau, es enthält weniger Kohlenstoff, als das weiße Roheisen. Oft kommen beide Roheisensorten in einem Stück, entweder in besonderen Lagen oder das eine in die Masse des anderen zerstreut vor, ein solches Roheisen heißt halbirtes Roheisen. Das weiße Roheisen schmilzt weit leichter, als das graue; ersteres ist nur schwierig, das letztere gar nicht schweißbar.

Der Frischproceß oder das Frischen hat zum Zweck, das Roheisen zum größten Theil zu entkohlen und von einigen andern schädlichen Bestandtheilen zu befreien. Durch diesen Proceß wird das Roheisen in Stabeisen umgewandelt. Frischproceß.

Das Frischen geschieht entweder 1) auf Heerden und wird dann die Heerdfrischung oder der deutsche Frischproceß genannt, oder es geht vor sich 2) in Flammenöfen und heißt der Puddlingsproceß oder der englische Frischproceß.

Die Heerdfrischung wird betrieben, indem man das Roheisen auf einem Heerde mit Kohlen bedeckt, anzündet und den Luftstrom eines starken Gebläses darauf einwirken läßt, damit alle Theile des Eisens mit der Kohle und der Luft in Berührung Heerdfrischung.

kommen. Durch diese Luft wird fortwährend Kohlenstoff aus dem Roheisen zu Kohlensäure verbrannt und dadurch Eisen reducirt. Der in dem Roheisen enthaltene Sand kommt bei der Reduction sehr in Betracht, indem die Kieselsäure (Sand), sich mit dem gleichzeitig entstehenden Eisenoxydul zu basisch kieselsaurem Eisenoxydul vereinigt und die sogenannte Gaarschlacke bildet; sie wird abgelassen und zu der nächsten Schmelzung mit Hammerschlag (Eisenoxyd-oxydul) gemischt, zugegeben. Beide bewirken die Entkohlung des Roheisens. Denn glüht man Roheisen (Kohleneisen) mit Eisenoxyd oder basisch kieselsaurem Eisenoxydul, so giebt dasselbe an den Kohlenstoff Sauerstoff ab und es bildet sich Kohlenoxydgas und Eisen. Das basisch kieselsaure Salz verwandelt sich hierbei in neutrales, in die Rohschlacke, welche nicht mehr entkohlend wirkt. Durch die Heerdfrischung werden auch die anderen, in dem Roheisen enthaltenen, fremden Stoffe, wie Silicium, Phosphor, Aluminium, zum größten Theile oxydirt und in die Schlacke getrieben. Nach beendigter Frischung hebt man die gefrischte Eisenmasse (den Deul oder die Luppe) aus dem Feuer heraus, und bringt sie noch glühend unter einen schweren Hammer, durch dessen Schläge die Schlackentheilchen herausgepreßt werden. Der Deul wird dann in Stücke zerhauen und zu Stücken ausgeschmiedet.

Puddlingsproceß. In Ländern, in denen des hohen Preises wegen, die Holzkohlen nicht zum Frischen des Eisens angewendet werden können, bedient man sich der Steinkohlen. Dies ist in England der Fall. Da aber durch den Schwefelgehalt der Steinkohlen eine unmittelbare Berührung derselben mit dem Roheisen vermieden werden muß, so bedient man sich zum Entkohlen des Roheisens eines Flammenofens, welcher dem ähnlich ist, der schon bei Gelegenheit der Sodafabrikation angeführt wurde. Man nennt solche Oefen, Puddlingsöfen. Diese Oefen haben gewöhnlich zwei Heerde, um auf dem einen, dem kleinem Heerde das Eisen

erst vorwärmen zu können. Der Heerd, auf welchem das Entkohlen des Eisens vorgenommen wird, besteht aus einem viereckigen, hohlen, eisernen Kasten, in welchen atmosphärische Luft durch den Rost ungehindert eintreten kann. Auf diesen Heerd bringt man eine Decke von Frischschlacken, zu welchen man Hammerschlag gesetzt hat, und erhitzt die Masse, bis ihre Oberfläche weich geworden ist. Das zu entkohlende Eisen wird auf dem kleinen Heerde vorerwärmt und wenn es bis zum Erweichen erhitzt worden ist, mittelst einer Krücke über die Heerdsohle des größern Heerdes ausgebreitet und unter fortwährendem Erhitzen, umgerührt (gepuddelt). Auf dem breiigen Eisen zeigen sich blaue Flämmchen von verbrennendem Kohlenoxydgas und die breiige Consistenz nimmt mehr und mehr ab. Ist das Puddeln beendet, so wird das auf der Sohle ausgebreitete Eisen zu Bällen vereinigt und unter dem Stirnhammer von der Schlacke befreit. Der größte Theil der beim Puddlingsproceß sich bildenden Schlacke fließt vorn im Ofen von dem Eisen ab und wird von Zeit zu Zeit durch eine Oeffnung abgelassen.

Das durch Heerdfrischung oder durch den Puddlingsproceß erhaltene Eisen ist das Stabeisen, Frischeisen oder Schmiedeeisen. Es ist von hellgrauer Farbe und zeigt einen körnigen oder zackigen Bruch. Es ist ein wesentliches Kennzeichen für das Schmiedeeisen, daß es glühend in kaltes Wasser getaucht, nicht spröde wird und noch schmiedbar ist. Das Schmiedeeisen schmilzt weit schwerer, als das Guß- oder Roheisen. Wenn das Schmiedeeisen Schwefel, Arsenik oder Kupfer enthält, so zerbröckelt es, wenn es rothglühend gehämmert wird, man nennt dann dieses Eisen rothbrüchig. Durch Phosphor wird das Eisen kaltbrüchig, d. h. es läßt sich zwar glühend verarbeiten, bricht aber, wenn es kalt ist, schon beim Biegen. Durch Silicium wird das Eisen hart und mürbe, man nennt ein solches Eisen faulbrüchig. Stabeisen.

Oxydationsstufen des Eisens.

Verbindungen des Eisens mit dem Sauerstoff.

Man kennt mit Sicherheit drei Verbindungen des Eisens mit dem Sauerstoff, diese sind das Eisenoxydul FeO, das Eisenoxyd Fe_2O_3 und die Eisensäure FeO_3. Eine vierte Oxydationsstufe, das Eisensuboxyd Fe_4O bildet sich, beim Verbrennen von Eisendraht im Knallgasgebläse.

Eisenoxydul. FeO.

Das Eisenoxydul kommt in der Natur nie rein, wohl aber mit Eisenoxyd verbunden, als Magneteisenstein und mit Säuren in vielen Mineralien vor. Es ist im reinen Zustande nur wenig bekannt; wenn man chemischreines schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol) in luftfreiem Wasser löst und mit einer luftfreien Lösung von reinem Aetzkali versetzt, so erhält man einen weißen Niederschlag, der aus Eisenoxydulhydrat besteht; dieser Niederschlag nimmt an der Luft schnell eine schmutziggrüne und dann eine braune Farbe an, indem sich anfangs Oxyd-Oxydulhydrat und dann Oxydhydrat bildet. Fast stets erhält man mittelst Eisenvitriol und Kali einen schwarzgrünen Niederschlag. Das in der Medicin angewendete schwarze Eisenoxydul (Ferrum oxydulatum nigrum), das durch Reduction von Eisenoxyd mit Oel (als kohlenstoffreiche Substanz) in der Glühhitze dargestellt wird, ist ein Gemenge von Eisenoxydul und Kohleneisen. Das Eisenoxydulhydrat löst sich leicht in Ammoniak und Säuren, mit den letzteren bildet es die Eisenoxydulsalze, von denen die wichtigsten, nach Abhandlung der Oxydationsstufen, in einem besonderen Kapitel betrachtet werden sollen.

Eisenoxyd. Fe_2O_3.

Das Eisenoxyd findet sich in der Natur häufig rein. Wasserfrei kommt es vor im Eisenglanz, im Rotheisenstein (Glaskopf), wasserhaltig im Brauneisenstein $Fe_2O_3 + HO$, dann mit einigen Säuren, am häufigsten mit Kieselsäure verbunden. Das wasserfreie Eisenoxyd ist von rother Farbe, 5,25 spec. Gewichte, nicht magnetisch, unlöslich in Wasser, löslich in ver-

dünnten Säuren, unlöslich aber, wenn es zuvor geglüht worden war. Glas wird durch Eisenoxyd rothbraun gefärbt, es ist überhaupt die Ursache der rothen Farbe der Ziegel und vieler Mineralien. Als Hydrat ist es von brauner Farbe, wie der Rost, der nichts als Eisenoxydhydrat ist; der Rost, sowie jedes natürliche Eisenoxydhydrat, enthält Ammoniak. — Man erhält das Eisenoxyd als Nebenproduct bei der Bereitung der Schwefelsäure, durch Erhitzen des Eisenvitriols ($2(FeO, SO_3) = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$), es führt dann den Namen Colcothar oder Caput mortuum vitrioli. Man stellt es ferner durch Glühen von salpetersaurem Eisenoxyd oder durch Glühen von Eisenvitriol mit Salpeter und Auslaugen der Masse mit Wasser dar. Als Oxydhydrat erhält man es durch Fällen einer Lösung eines Eisenoxydsalzes oder von Eisenchlorid mittelst Kali, Natron, kohlensauren Alkalien, oder am besten, mittelst Ammoniak. Das in Wasser suspendirte und vorher gut ausgewaschene Eisenoxydhydrat wird, wie schon beim Arsenik angegeben worden ist, als Mittel gegen Arsenikvergiftungen angewendet. Mit Säuren bildet das Eisenoxyd, die Eisenoxydsalze; eine Verbindung des Eisenoxydes mit Kohlensäure ist nicht bekannt. Das unter dem Namen braunes Eisenoxyd (Ferrum oxydatum fuscum s. Ferrum carbonicum) officinelle Präparat wird durch Fällen einer Eisenvitriollösung mit kohlensaurem Natron dargestellt, es besteht aus Eisenoxydhydrat, etwas kohlensaurem Eisenoxydul und häufig aus nicht unbedeutenden Mengen des Fällungsmittels.

Das Eisenoxyd-oxydul Fe_3O_4 ($Fe_2O_3 + FeO = Fe_3O_4$). findet sich natürlich als Magneteisenstein. Es erscheint als schwarze, metallglänzende Masse, oder als schwarzes Pulver, das bei hoher Temperatur geschmolzen, aber bei abgeschlossener Luft nicht zersetzt werden kann. Bei Luftzutritt erhitzt, geht es in Eisenoxyd über. Das Eisenoxyd-oxydul ist magnetisch. Man erhält es künstlich, wenn man ein Gemenge von Eisenoxyd und

Eisenoxyd-oxydul. Fe_3O_4.

metallischem Eisen stark erhitzt, oder Eisen in Sauerstoff verbrennt, oder Wasserdämpfe über glühendes Eisen leitet (s. Seite 58). Aehnlich der letzten Methode erhält man es als Hammmerschlag, wenn man glühendes Eisen in Wasser löscht. Als Hydrat erhält man es durch Zusammentreten von Eisenoxydhydrat mit metallischem Eisen unter Wasser, sowie durch Fällen eines oxydhaltigen Eisenvitriols mit Kali oder Ammoniak.

Eisensäure. FeO_3.

Die Eisensäure ist isolirt noch nicht dargestellt worden. Nach Frémy erhält man sie mit Kali verbunden, wenn man Eisenoxyd, Salpeter und Kali einige Zeit lang glüht und die geglühte Masse mit Wasser auszieht. Man erhält eine schönrothe Lösung. Man stellt eisensaures Kali ferner dar, indem man Eisenoxydhydrat in concentrirter Kalilauge suspendirt und Chlorgas hindurchleitet. Diese Lösungen zersetzen sich leicht, es fällt Eisenoxydhydrat nieder und Sauerstoff entweicht.

Verbindungen des Eisens mit anderen Nichtmetallen.

Verbindungen des Eisens mit anderen Nichtmetallen.

Unter diesen Verbindungen sind zu erwähnen die des Eisens mit Schwefel, Chlor, Jod und Kohlenstoff.

Schwefeleisen.

Man kennt vier Verbindungen des Schwefels mit dem Eisen, diese Verbindungen sind das Halb-Schwefeleisen Fe_2S, das Einfach-Schwefeleisen FeS, das Anderthalb-Schwefeleisen Fe_2S_3 und das Zweifach-Schwefeleisen FeS_2.

Halb-Schwefeleisen. Fe_2S.

Das Halb-Schwefeleisen Fe_2S erhält man beim Ausschmelzen von Kupfer und Blei, oder durch Reduction von schwefelsaurem Eisenoxydul, mittelst Wasserstoff, wobei die Hälfte der Schwefelsäure als schweflige Säure entweicht ($2\,FeO, SO_3 + 6\,H = Fe_2S + SO_2 + 6\,HO$).

Einfach-Schwefeleisen. FeS.

Das Einfach-Schwefeleisen findet sich in der Natur mit anderen Schwefelmetallen verbunden. Auf trocknem Wege dar-

gestellt, erscheint es als bronzegelbe Masse, die sich in trockner Luft nicht verändert, in feuchter aber leicht oxydirt und in schwefelsaures Eisenoxydul (FeO, SO_3) übergeht. Auf nassem Wege erhalten, bildet es einen schwarzen Niederschlag, der sich noch leichter als das auf trocknem Wege erhaltene, oxydirt. Bei der Oxydation des Schwefeleisens findet bedeutende Temperaturerhöhung statt, man schreibt derselben die Ursache der in Steinkohlenbergwerken häufig vorkommenden Feuersbrünsten zu. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen, entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas (siehe Seite 94) und es bildet sich Eisenvitriol oder Eisenchlorür. — Man erhält das Einfach-Schwefeleisen auf trocknem Wege, wenn man eine bis zum Weißglühen erhitzte Eisenstange in geschmolzenen Schwefel taucht; das Eisen verbrennt unter heftiger Lichtentwickelung zu Schwefeleisen, das noch einmal in einem Tiegel erhitzt werden muß, um den mechanisch beigemengten Schwefel zu entfernen; man stellt es ferner durch Erhitzen von Eisenfeile mit Schwefel oder besser noch mit gepulvertem Schwefelkies dar. Auf nassem Wege erhält man es, indem man die Lösung eines Eisenoxydulsalzes mittelst Ammoniumsulfhydrat fällt ($FeO,SO_3 + NH_4S = NH_4O,SO_3 + FeS$).

Diese dem Eisenoxyd entsprechende Schwefelungsstufe findet sich verbunden mit Schwefelkupfer im Kupferkies $Fe_2S_3 + CuS$. Künstlich dargestellt ist es gelblichgrau, wird vom Magnete nicht angezogen, im feuchten Zustande verwandelt es sich an der Luft bald in ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel. Mit Salzsäure behandelt, entwickelt sich Schwefelwasserstoff; es bildet sich ferner Eisenchlorür, während Zweifach-Schwefeleisen zurübleibt ($Fe_2S_3 + ClH = SH + FeCl + FeS_2$). Man erhält es, wenn man über Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoffgas leitet oder eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd tropfenweise mit einer Lösung von Ammoniumsulfhydrat mischt. Anderthalb-Schwefeleisen. Fe_2S_3.

Zweifach-Schwefeleisen. FeS_2.

Das Zweifach-Schwefeleisen kommt in der Natur sehr häufig als Schwefelkies in Stein- und Braunkohlenlagern vor. Diese Schwefelungsstufe kommt in zweierlei Krystallen vor, entweder in Würfeln, in der sie den eigentlichen Schwefelkies oder Eisenkies bildet, und in rhombischen Säulen als Speerkies, Wasserkies, Strahlkies. Das Zweifach-Schwefeleisen erscheint als messinggelbe Masse, wird vom Magnete nicht angezogen und von concentrirten, nicht aber von verdünnten Säuren zersetzt. Beim Erhitzen unter Abschluß der Luft entweicht ein Theil Schwefel und es bleibt eine niedrigere Schwefelungsstufe, $6\,FeS + FeS_2$ zurück, die sich auch schon in der Natur als Leberkies oder Magnetkies findet. Die Eigenschaft des Zweifach-Schwefeleisens, beim Erhitzen Schwefel abzugeben, benutzt man zur Darstellung des Schwefels.

Eisenchlorür. Fe_2Cl_3.

Es giebt ein Eisenchlorür FeCl, das dem Oxydul und ein Eisenchlorid, das dem Oxyde entspricht. Das Eisenchlorür bildet im wasserfreien Zustande eine weiße Masse von metallisch zusammenziehendem Geschmack, welche sich in Wasser zu einer hellgrünen Flüssigkeit löst. Aus dieser Lösung kann es mit vier Aequivalenten Wasser krystallisirt erhalten werden. Im wasserfreien Zustande läßt es sich bei sehr hoher Temperatur verflüchtigen, im wasserhaltigen zersetzt es sich in Salzsäure und Eisenoxyd. Man erhält das Eisenchlorür wasserfrei, indem man über erhitzte Eisendrehspäne trocknes Salzsäuregas leitet. Wasserhaltig erhält man es als Nebenproduct durch Abdampfen der Lösung, die bei der Entwickelung von Wasserstoff, mittelst Eisen und Salzsäure, zurückbleibt. Die Lösung geht an der Luft schnell in Eisenchlorid über, wobei sich Eisenoxyd abscheidet. Das Eisenchlorür ist unter dem Namen Ferrum chloratum s. Ferrum muriaticum oxydulatum officinell.

Eisenchlorid. Fe_2Cl_3.

Das Eisenchlorid bildet metallglänzende, dunkelviolette Blättchen, welche flüchtiger als das Eisenchlorür sind und leicht

zerfließen. Die wässerige Lösung ist von rothgelber Farbe. Beim Abdampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes verflüchtigt sich ein kleiner Theil, der größte Theil wird zersetzt in Salzsäure und Eisenoxyd. Das Eisenchlorid ist in Alkohol und Aether löslich. Man erhält es durch Leiten von Chlorgas über erhitztes Eisen, oder durch Lösen von Eisen in Königswasser und Abdampfen der Lösung bis zur Syrupsdicke; oder durch Lösen von Eisenoxydhydrat in Salzsäure. Das Eisenchlorid ist unter dem Namen Ferrum perchloratum s. Ferrum muriaticum oxydatum und die Lösung desselben in ätherhaltigem Alkohol unter dem Namen Spiritus sulfurico-aethereus ferratus officinell. Ein Gemenge des Eisenchlorids mit Salmiak wird in der Medicin unter dem Namen Eisensalmiak angewendet.

Das Eisenjodür ist eine feste, braune, in Wasser leicht löslische, zerfließliche Masse, welche man durch Zusammenbringen von Jod, Eisenfeile und Wasser und vorsichtiges Abdampfen der Lösung bis zur Trockne erhält. Das Eisenjodür findet in der Medicin Anwendung. Eisenjodür. $Fe J$.

Man kennt nur zwei genau bestimmte Verhältnisse, in denen sich der Kohlenstoff mit dem Eisen verbindet, diese beiden Verbindungen sind zusammengesetzt FeC_2 und Fe_2C_3, die erste erhält man durch Glühen von Blutlaugensalz, die zweite durch Glühen von Berlinerblau. Wichtiger als diese beiden Körper sind die Verbindungen des Eisens mit dem Kohlenstoff, die wir unter dem Namen Roheisen, Stahl und Spiegeleisen kennen. Das Spiegeleisen und das Roheisen sind schon im Eingange des Kapitels über das Eisen abgehandelt worden, das erstere hat eine Zusammensetzung, welche der Formel Fe_4C entspricht. Kohlenstoffeisen.

Der Stahl ist eine Verbindung des Eisens mit dem Kohlenstoff, welche in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt in der Mitte zwischen Roheisen und Stabeisen steht. Stahl.

Gewinnung des Stahls.

Der Stahl kann auf zweierlei Weise erhalten werden.

I. indem man kohlenstoffreichen Eisen (Roheisen) Kohlenstoff entzieht,

II. indem man zu Stabeisen Kohlenstoff hinzufügt.

Je nachdem nun der Stahl nach der ersten oder nach der zweiten Methode erhalten worden ist, unterscheidet man Frischstahl und Cementstahl.

Frischstahl.

Der Frischstahl, Rohstahl, natürlicher Stahl, Schmelzstahl wird aus Roheisen dargestellt, welches außer Mangan auch Silicium enthält; man unterwirft dasselbe mit Kohle und Schlacke dem deutschen Frischprocesse und setzt die Operation nicht zu lange fort, damit man allen Kohlenstoff verbrenne, und der Stahl in Stabeisen umgewandelt werde. Nach vollendetem Frischen wird der Stahl ausgestreckt, zusammengebogen, wieder gestreckt und dadurch gleichförmig gemacht; man nennt ihn dann gegerbten Rohstahl.

Cementstahl.

Der Cementstahl oder Brennstahl wird erhalten, indem man Schienen von weichem Eisen mit befeuchtetem Kohlenpulver, oder mit Bohr- oder Drehspänen des Gußeisens, in wohl zu verschließenden Thonkapseln, den sogenannten Cementirkästen, durch einander schichtet, mit Sand bedeckt und mehrere Tage lang der Rothglühhitze unterwirft. Auf der Oberfläche ist der Cementstahl gewöhnlich blasig und wird deßhalb auch Blasenstahl genannt. Anstatt das Eisen mit Kohle zu erhitzen, stellt man auch Cementstahl durch Erhitzen von Eisen in einem Strome von Leuchtgas (C H) dar.

Gußstahl.

Um Gleichförmigkeit des Stahles zu erreichen, die durch das Gerben nie vollständig bewerkstelligt werden kann, wird der Stahl geschmolzen; damit hierbei der Kohlenstoffgehalt nicht vermindert werde, wird das Schmelzen unter einer Decke von Glaspulver und Kohle vorgenommen. Man wendet hierzu sowohl den Frischstahl als den Cementstahl an.

Damascener Stahl.

Der Damascener Stahl besitzt die Eigenschaft, wenn er auf der Oberfläche mit Säuren geätzt wird, verschiedenartig gefärbte Adern (den Damask oder die Damascirung) zu zeigen. Ob diese Eigenschaft von der Krystallisation oder davon abhänge, daß dieser Stahl aus zwei verschiedenen, nur mechanisch gemengten Stahlsorten besteht, ist noch nicht entschieden; das erste ist bei weitem wahrscheinlicher, da der Damascener Stahl durch Umschmelzen diese Eigenschaft nicht verliert. Eine besondere Art des Damascener Stahls ist der indische Wootz.

Eigenschaften des Stahls.

Der Stahl ist von hellgrauer, ins Bläuliche sich ziehender Farbe und hat ein spec. Gewicht von 7,665—7,9. Er ist weniger zähe, aber härter und spröder als das Eisen, und läßt sich nur schwierig in der Rothglühhitze unter dem Hammer behandeln. Im Bruche ist er mattschimmernd und weiß, und ist um so feinkörniger, je härter er ist. Seine Härte ist verschieden, je nachdem er nach dem Glühen schneller oder langsamer erkaltete. Glühend in kaltes Wasser getaucht, erlangt er Glashärte, bei welcher er Glas ätzt und der Feile widersteht. Der Stahl findet eine sehr ausgebreitete Anwendung und ist besonders das beste Material zu den Schmiedewerkzeugen. Je zu den verschiedenen Zwecken muß auch der Stahl verschiedene Härte haben. Die verschiedene Härte erzeugt man, indem man mit dem glasharten Stahl die Operation des Nachlassens vernimmt. Das Nachlassen besteht in Erhitzen, das zu gleicher Zeit von einer Farbenveränderung, dem Anlaufen begleitet ist, indem sich auf dem Stahl ein feines Oxydhäutchen erzeugt. Diese Färbung wird als Maßstab des Nachlassens benutzt, schneidende Werkzeuge für Eisen läßt man z. B. strohgelb, für Knochen, Holz purpurroth, Uhrfedern aber blau anlaufen. Oft läßt man indeß auch Stahl nur zur Zierde, und um denselben vor Rost zu schützen, in verschiedenen Farben anlaufen. Auf der Oberfläche läßt sich das Eisen in Stahl ver-

wandeln, indem man dasselbe in glühendem Zustande mit Blutlaugensalzpulver überstreut und dann ablöscht.

Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze.

Verbindungen der Oxydationsstufen des Eisens mit Säuren.

Die Verbindungen des Eisenoxyduls mit den Säuren oder die Eisenoxydulsalze sind im wasserhaltigen Zustande grün, im wasserfreien weiß, an der Luft geht das Oxydul leicht in Oxyd über und sie werden gelb oder braun. Aus ihren Lösungen scheidet sich an der Luft ein basisches Oxydsalz ab. In den oxydfreien Lösungen giebt Galläpfeltinctur keinen Niederschlag; Ammoniak und Kali einen weißen, bald ins Grüne übergehenden; Blutlaugensalz einen weißen, blauwerdenden, rothes Blutlaugensalz sogleich einen blauen. Durch Schwefelwasserstoff werden sie nicht gefällt. Die wichtigsten Salze sind das kohlensaure und das schwefelsaure Eisenoxydul.

Kohlensaures Eisenoxydul. FeO, CO_2.

Das kohlensaure Eisenoxydul findet sich in der Natur als Spatheisenstein; der nierenförmige, kuglige, mit concentrisch fasriger Structur heißt Sphärosiderit. Eine in rhombischen Prismen vorkommende Varietät des Spatheisensteins ist der Junckerit. Außerdem kommt das kohlensaure Eisenoxydul in kohlensäurehaltigem Wasser gelöst häufig in Mineralquellen vor und bildet die Stahlwässer, die sich in Pyrmont, Carlsbad, Teplitz, Ems u. s. w. finden. Künstlich läßt sich das kohlensaure Eisenoxydul nur sehr schwierig darstellen, der mittelst schwefelsaurem Eisenoxydul und kohlensaurem Natron erhaltene Niederschlag geht unter Kohlensäureentwickelung sehr bald in Eisenoxyd über. Als ein gutes Mittel, die Oxydation und Veränderung des kohlensauren Eisenoxyduls zu verhindern, wird Zucker oder weißer Honig angewendet.

Schwefelsaures Eisenoxydul. FeO, SO_3.

Das schwefelsaure Eisenoxydul, der Eisenvitriol oder grüne Vitriol krystallisirt mit sieben Aequivalenten Wasser

in schiefen, rhomboidischen Säulen von grasgrüner Farbe, die in trockner Luft zu einem weißen Pulver von wasserfreiem Eisenvitriol zerfallen. In der Rothglühhitze wird dieses Salz in Schwefelsäure, schweflige Säure und Eisenoxyd zersetzt. Durch Chlor, Salpetersäure und Untersalpetersäure wird es in Oxydsalz verwandelt; mit dem ersteren geht die Oxydation auf die Weise vor sich, daß das Chlor sich mit einem Theil des Eisens zu Eisenchlorid verbindet und der freigewordene Sauerstoff an das unzersetzt gebliebene Eisenoxydul tritt; mit den beiden letzten Körpern geschieht die Oxydation durch Zersetzung derselben, wobei Stickstoffoxyd entweicht. Eine Eisenvitriollösung absorbirt Stickstoffoxydgas in großer Menge und wird dadurch zu einer braunschwarzen Flüssigkeit; eine wässrige Lösung reagirt sauer, wenn sich in dem Eisenvitriol die geringste Spur von Oxyd befindet, außerdem reagirt sie neutral.

Man erhält den Eisenvitriol als Nebenproduct, wenn man zur Wasserstoffentwickelung Eisen und verdünnte Schwefelsäure verwendet. Im Großen stellt man den Eisenvitriol aus dem Schwefelkies, Strahlkies u. s. w. dar, indem man diese Erze an der Luft verwittern läßt; durch das Verwittern wird das Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt, durch Auslaugen der Masse von dem unzersetzten Erze getrennt und die Lösung verdampft. Häufig gewinnt man auch den Eisenvitriol bei der Alaunfabrikation. Gewinnung des Eisenvitriols.

Der Eisenvitriol wird angewendet zur Darstellung vieler Eisenpräparate, des Berlinerblaues, der Schwefelsäure, in der Färberei und zur Zubereitung der Tinte. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd (Kupfervitriol) zusammenkrystallisirt, bildet der Eisenvitriol den gemischten oder Adlervitriol. Anwendung des Eisenvitriols.

Die Verbindungen des Eisenoxydes mit den Säuren oder die Eisenoxydsalze sind im wasserhaltigen Zustande von gelber oder gelbrother Farbe. Aus den Lösungen derselben fällen Eisenoxydsalze.

ätzende und kohlensaure Alkalien einen rothbraunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat. Schwefelwasserstoff erzeugt einen weißen Niederschlag, indem das Oxyd zu Oxydul reducirt und Schwefel ausgeschieden wird ($Fe_2O_3 + SH = 2\,FeO + HO + S$). Ammoniumsulfhydrat bewirkt anfänglich dasselbe und fällt dann das entstandene Oxydul als Schwefeleisen FeS. Gelbes Blutlaugensalz giebt einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau, der bei überschüssig angewendetem Eisensalz in Wasser unlöslich, bei Ueberschuß des Blutlaugensalzes in demselben aber löslich ist. Rothes Blutlaugensalz bewirkt keine Fällung. Schwefelcyankalium (Rhodankalium) färbt die verdünntesten Lösungen von Eisenoxyd blutroth, dasselbe geschieht durch die Mekonsäure. Bernsteinsaure und benzoësaure Alkalien fällen das Eisenoxyd aus seinen Lösungen als braunen Niederschlag. Galläpfeltinctur giebt mit Eisenoxydlösungen eine blauschwarze Fällung (Tinte). Als Beispiele einiger Oxydsalze sind anzuführen das schwefelsaure Eisenoxyd, das in der Natur als Coquimbit vorkommt; mit schwefelsaurem Kali bildet es den Eisenalaun $Fe_2O_3, 3\,SO_3 + KO, SO_3$; das phosphorsaure Eisenoxyd kommt vor im Grüneisenstein, und wird als Niederschlag erhalten, wenn man ein Eisenoxydsalz mittelst einer Lösung von phosphorsaurem Natron fällt.

Reagentien auf Eisen.

Die Reagentien auf Eisenoxydul und Eisenoxyd sind schon angeführt worden. Um aber überhaupt das Eisen, ohne auf die Art und Weise der Verbindung Rücksicht zu nehmen, nachzuweisen, giebt uns das Löthrohr ein sehr gutes Mittel an die Hand. Erhitzt man etwas der zu untersuchenden Substanz, mit kohlensaurem Natron gemengt, so bleibt nach dem Abschlämmen ein schwarzes, metallisches Pulver zurück, das vom Magnet angezogen wird. Die Phosphorsalzperle wird durch Eisenverbindungen in der innern Flamme grünlich, in der äußern braunroth gefärbt.

Nickel (Ni).

(Aequivalent = 29,6; spec. Gewicht = 8,66.)

Das Nickel kommt in der Natur gediegen in dem Meteor-eisen, gewöhnlich aber mit andern Metallen, Schwefel und Arsenik verbunden vor im Kupfernickel, Nickelglanz (NiS_2, NiAs), Nickelantimonglanz (NiS, NiSb), Haarkies (NiS) und in der Nickelblüthe ($3 NiO, AsO_5 + 9 HO$). Das Nickel gehört zu den seltner vorkommenden Metallen; es ist im reinen Zustande fast silberweiß, stark metallglänzend, im kalten wie im glühenden Zustande so geschmeidig, daß man daraus 0,01 Zoll dicke Blätter schlagen kann. An der Luft und im Wasser ist es unveränderlich, fast so strengflüssig wie das Mangan, und wird nicht nur vom Magnete angezogen, sondern kann auch selbst eben so stark magnetisch wie das Eisen werden. Das Nickel dient zur Fabrikation des Neusilbers und anderer silberähnlicher Legirungen. Nickel. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Bei der Bereitung der Smalte aus den Kobalterzen sammelt sich unter dem schmelzenden Glase eine metallische, geschmolzene Masse, die sogenannte Kobaltspeiße oder Speiße an, die im wesentlichen aus Arseniknickel besteht. Diese Speiße und das Kupfernickel sind die hauptsächlichsten, zur Gewinnung des Nickels angewendeten Materialien. Die Methoden der Darstellung des Nickels gründen sich darauf, daß man das Arsenik der Speiße, entweder durch Zusammenschmelzen derselben mit Schwefel und kohlensaurem Kali in Schwefelarsenik-Schwefelkalium verwandelt, das sich in Wasser löst, während arsenikfreies Schwefelnickel zurückbleibt; oder daß man die Speiße nur mit kohlensaurem Kali zusammenschmilzt; es bildet sich arseniksaures Kali, welches mit Wasser ausgezogen wird, während Nickeloxydul zurückbleibt. Im metallischen Zustande erhält man es durch Glühen des oxal- Gewinnung des Nickels.

sauren Salzes ($NiO, C_2O_3 = Ni + 2CO_2$); es bleibt in feinzertheilter Gestalt als sogenannter Nickelschwamm zurück, den man unter einer Decke von Glaspulver in einem Gebläseofen zu einer Masse vereinigt.

Oxydationsstufen des Nickels.

Das Nickel verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen, nämlich zu Nickeloxydul NiO und zu Nickeloxyd Ni_2O_3.

Nickeloxydul. NiO.

Das Nickeloxydul erscheint in wasserfreiem Zustande als grauschwarzes Pulver, das nur bei sehr hoher Temperatur schmilzt, vom Magnete nicht angezogen und durch Kohle und Wasserstoff reducirt wird. Als Hydrat ist das Nickeloxydul von grüner Farbe; in Ammoniak ist es mit blauer Färbung löslich. Wenn man dieses Hydrat in Wasser suspendirt und durch die Flüssigkeit Chlorgas leitet, so fällt Nickeloxydhydrat zu Boden und Nickelchlorür bleibt aufgelöst ($3NiO + Cl = NiCl + Ni_2O_3$). Man erhält das Nickeloxydul, wenn man salpetersaures Nickeloxydul durch Glühen zersetzt, oder Nickel mit Salpeter zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht. Das Hydrat erhält man, indem man die Lösung eines Nickeloxydulsalzes mit Kali fällt und die Flüssigkeit einige Zeit lang sieden läßt; das anfänglich entstandene basische Salz wird dadurch in reines Oxydulhydrat von apfelgrüner Farbe verwandelt.

Nickeloxyd. Ni_2O_3.

Das Nickeloxyd (Superoxyd) ist ein schwarzes Pulver, das, wie schon angeführt wurde, aus dem Oxydul durch Behandeln mit Chlor, oder durch Sieden der Lösung eines Oxydulsalzes mit unterchlorigsaurem Natron erhalten wird. Es verbindet sich nicht mit Säuren, giebt mit Schwefelsäure erhitzt, Sauerstoff und schwefelsaures Nickeloxydul, mit Salzsäure, Chlor und Nickelchlorür; es verhält sich demnach wie ein Superoxyd. In Ammoniak löst es sich unter Entwickelung von Stickstoffgas. Durch Glühen wird es in Sauerstoff und Nickeloxydul zersetzt.

Schwefelnickel. NiS.

Die Verbindung des Schwefels mit dem Nickel findet sich in der Natur schon als Haarkies; man erhält sie künstlich durch

Zusammenschmelzen von Nickeloxyd oder von Nickel mit Schwefel, oder durch Fällen eines Salzes mit Ammoniumsulfhydrat. Es erscheint auf trocknem Wege dargestellt, als metallglänzende, spröde Masse, die vom Magnet angezogen und in Salzsäure und Königswasser aufgelöst wird.

Chlornickel. $NiCl$.

Das Chlornickel oder das Nickelchlorür erscheint im wasserfreien Zustande in glänzenden, goldgelben Krystallschuppen, im wasserhaltigen Zustande in grünen Krystallen, die beim Erhitzen, unter Verlust ihres Krystallwassers, gelb werden. Man erhält es wasserfrei durch Erhitzen von Nickelschwamm in einem Strom von Chlorgase, oder durch Lösen von Nickeloxydul in Salzsäure und Abdampfen der Lösung.

Nickeloxydulsalze.

Die Nickeloxydulsalze sind im wasserhaltigen Zustande meistens schön grün, im wasserfreien von gelber Farbe. Aus den Lösungen derselben wird das Oxydul durch Kali als grüner Niederschlag gefällt, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst. Kohlensaure Alkalien fällen grünes kohlensaures Nickeloxydul. Blutlaugensalz erzeugt einen Niederschlag von derselben Farbe. Schwefelwasserstoff fällt die Lösung eines sauer reagirenden Nickeloxydsalzes nicht, Schwefelammonium giebt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelnickel.

Von den Salzen ist zu erwähnen das schwefelsaure und das salpetersaure Nickeloxydul.

Schwefelsaures Nickeloxydul. NiO, SO_3.

Das schwefelsaure Nickeloxydul krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit sieben Aequivalenten Wasser und hat dieselbe Krystallform wie das Bittersalz. Aus der heißen Lösung krystallisirt es mit sechs Aequivalenten. Wenn man die Krystalle mit sieben Aequivalenten Wasser dem Sonnenlicht aussetzt, so behalten dieselben zwar ihre Form bei, bestehen aber dann aus einem Aggregat kleiner Quadratoctaeder. Es hat also in diesem Falle eine Umsetzung der Atome stattgefunden, ohne daß das Salz vorher in flüssigen Zustande versetzt worden ist.

Salpetersaures Nickeloxydul. NiO, NO_5.

Das salpetersaure Nickeloxyd erscheint in grünen, leicht zerfließlichen Krystallen, die an der Luft feucht werden, in der Hitze zuerst basisches Salz, dann Oxyd und zuletzt Oxydul geben.

Neusilber.

Eine Legirung von Kupfer, Nickel und Zink wird in China unter dem Namen Packfong gefertigt. Das Neusilber oder Argentan besteht aus denselben Bestandtheilen; man erhält es durch Zusammenschmelzen von 100 Theilen Kupfer, 60 Th. Zink und 40 Th. Nickel. Das Neusilber hat die Farbe und den Klang des zwölflöthigen Silbers; es wird bekanntlich anstatt des Silbers zu verschiedenen Geräthen verarbeitet.

Reagentien auf Nickel.

Das Nickel ist in seinen Lösungen durch das Verhalten des Kalis, des Ammoniaks und des Blutlaugensalzes zu erkennen. Von dem Kupfer unterscheidet es sich durch seine Nichtfällbarkeit durch Schwefelwasserstoff. Cyankalium erzeugt in den Nickeloxydullösungen einen gelblich grünen Niederschlag. Vor dem Löthrohre ertheilen die Nickelverbindungen der Borax- und Phosphorsalzperle in der äußern Flamme einen Strich ins Rothbraune, die Färbung verschwindet beim Erkalten fast gänzlich. In der innern Flamme bleibt das Phosphorsalzglas unverändert, das Boraxglas wird aber von reducirtem Nickel getrübt.

Kobalt (Co).

(Aequivalent = 29,5; spec. Gewicht = 8,68.)

Kobalt. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Kobalt findet sich gediegen in sehr geringer Menge in dem Meteoreisen; meistens kommt es mit Arsenik, Schwefel und Sauerstoff verbunden vor. Die wichtigsten Kobalterze sind das Speißkobalt Co As und das Glanzkobalt Co As + Co S_2. Das Kobalt besitzt in reinem Zustande eine zwischen stahlgrau und silberweiß fallende Farbe, hat lebhaften Metallglanz und läßt sich gut poliren. Seine Härte ist nicht bedeutend, seine Spröde aber so groß, daß es sich nur wenig dehnen läßt und nur wenig

Hammerschläge verträgt, ohne zu zerbrechen. Sein Bruch ist feinkörnig. Es wird vom Magnete angezogen, und kann auch selbst magnetisch werden. An der Luft und im Wasser läßt es sich unverändert aufbewahren, in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure löst es sich unter Wasserstoffentwickelung. Die Darstellung des Kobalts aus seinen Erzen ist der des Nickels ähnlich. Rein erhält man es durch Glühen des oxalsauren Salzes. Die Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens zwischen Nickel und Kobalt ist so groß, daß das bei dem Nickel angegebene, in den meisten Fällen auch auf das Kobalt Anwendung findet.

Liebig's Methode der Darstellung des Kobalts besteht darin, einen Theil des gepulverten und des gerösteten Kobalterzes mit drei Theilen saurem schwefelsaurem Kali zu erhitzen, bis keine Schwefelsäure mehr entweicht. Die erkaltete Masse, welche schwefelsaures Kobaltoxydul und unlösliche arseniksaure Salze enthält, wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt. Das erhaltene kohlensaure Kobaltoxydul wird in oxalsaures Salz verwandelt und letzteres geglüht.

Sauerstoffverbindungen des Kobalts.

Eben so wie das Nickel verbindet sich auch das Kobalt in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, nämlich zu Kobaltoxydul CoO und zu Kobaltoxyd Co_2O_3, welche auf dieselbe Weise wie die entsprechenden Nickelverbindungen erhalten werden.

Kobaltoxydul. CoO.

Das Kobaltoxydul erscheint im wasserfreien Zustande als grünliches oder aschgraues Pulver. Aus den Lösungen der Oxydulsalze wird durch Kali ein blauer Niederschlag von basischem Salze erzeugt, der sich beim Kochen in ein krystallinisch röthliches Pulver, in das Oxydulhydrat umwandelt. In Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak löst sich das Kobaltoxydul mit rother Farbe auf. Das Kobaltoxydul ertheilt den Glasflüssen eine intensiv blaue Färbung; man benutzt es dieser Eigenschaft wegen zum Färben des Glases und in der Porcellan- und Glasmalerei.

Kobaltoxyd. Co_2O_3.

Das **Kobaltoxyd** oder **Kobaltsuperoxyd** ist von schwarzer Farbe und verhält sich im Allgemeinen wie das Nickeloxyd; es unterscheidet sich aber von Letzterem dadurch, daß es von Ammoniak nicht gelöst wird. In der Kälte kann sich das Kobaltoxyd mit einigen Säuren ohne Zersetzung verbinden, in der Wärme aber entwickelt sich Sauerstoff und es bildet sich ein Kobaltoxydulsalz. Blutlaugensalz giebt mit der Lösung des reinen Kobaltoxydes einen dunkelrothen Niederschlag.

Schwefelkobalt. CoS.

Das auf trocknem Wege dargestellte Schwefelkobalt ist krystallinisch, von graugelber Farbe und metallisch glänzend. Das durch Fällen einer Oxydulsalzlösung entstandene ist schwarz und pulverförmig. Das krystallinische, metallglänzende erhält man durch Erhitzen von Kobalt in Schwefeldämpfen oder durch Glühen von geröstetem Glanzkobalt mit kohlensaurem Natron und Schwefel, und Ausziehen der erkalteten Masse mit Wasser. Die dem Oxyd entsprechende Schwefelverbindung Co_2S_3 kommt in der Natur als **Kobaltkies** vor.

Chlorkobalt. $CoCl$.

Eine Lösung von **Chlorkobalt** oder von salzsaurem Kobaltoxydul in Wasser, ist von hellrosenrother Farbe, die beim Abdampfen bis zu einem gewissen Grade blau wird. Dieser Eigenschaft wegen benutzt man eine verdünnte Lösung von Chlorkobalt als sympathetische Tinte. Die mit dieser Lösung geschriebene Schrift ist nach dem Trocknen unsichtbar, bei Erhitzen des Papiers tritt aber die Schrift deutlich und mit blauer Farbe hervor, indem das Chlorkobalt durch das Erwärmen wasserfrei wird.

Sympathetische Tinte mittelst dieser Verbindung.

Kobaltoxydulsalze.

Das Kobaltoxydul bildet mit Säuren die **Kobaltoxydulsalze**, welche im wasserfreien Zustande blau, im wasserhaltigen Zustand meistens eine rothe Farbe besitzen. Aus ihren Lösungen fällt Kali anfänglich ein basisches Salz, das durch Erhitzen in ein röthliches Pulver von Kobaltoxydulhydrat übergeht. Ammoniak fällt dieselben blau, der Niederschlag löst sich im überschüssigen Ammoniak mit brauner Farbe auf, die nach einiger Zeit bei Luft=

zutritt in eine rothe übergeht. Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen wird aus dieser Lösung durch Kali das Kobaltoxydul nicht gefällt; dieses Verhalten dient, um Kobalt vom Nickel zu trennen. Blutlaugensalz giebt mit Kobaltoxydullösungen einen hellgrünen Niederschlag. Unter diesen Salzen ist hauptsächlich zu erwähnen das salpetersaure Kobaltoxydul, das durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salpetersäure dargestellt wird; es wird benutzt, um vor dem Löthrohre die Gegenwart von Talkerde, Thonerde und Zinkoxyd nachzuweisen.

An die Kobaltverbindungen schließen sich die sogenannten Kobaltfarben an, die wir unter dem Namen Smalte, Kobaltultramarin und Rinmann'sches Grün kennen. Kobaltfarben.

Die Smalte ist ein Glas, bestehend aus kieselsaurem Kali und kieselsaurem Kobaltoxydul. Die Smalte wird erhalten, indem man das durch Rösten der Kobalterze erhaltene Kobaltoxyd, das außerdem noch Arsenik und Nickel enthält, mit Glasmasse zusammenschmilzt. Dieses unreine Kobaltoxyd führte den Namen Safflor oder Zaffer. Während des Schmelzens der Masse schmilzt das Arsenik mit dem Nickel zu einem Metallkorn zusammen, das sich in der flüssigen Masse zu Boden setzt, den Namen Kobaltspeiß führt, und, wie schon bei Gelegenheit des Nickels erwähnt worden ist, hauptsächlich zur Darstellung dieses Metalles dient. Die erkaltete blaue Glasmasse wird gepocht, geschlämmt und kommt je nach dem Farbenton und der Feinheit des Pulvers als Königsblau, Eschel (Smalte) oder Streublau in den Handel. Die Smalte wird zum Blaufärben des Papieres und zum Bläuen der Stärke benutzt. In der neuern Zeit hat aber die Anwendung derselben, wegen des ungleich schöneren und wohlfeileren Ultramarins, sehr abgenommen. Smalte.

Der Kobaltultramarin oder Thénard's Blau ist eine schöne, blaue Farbe, die aus Thonerde und Kobaltoxydul besteht, in welcher Verbindung die Thonerde die Stelle der Säure ver- Kobaltultramarin.

tritt. Man erhält diese Farbe, indem man eine reine Kobaltoxydullösung mit reinem Alaun mengt, die Lösung durch kohlensaures Alkali niederschlägt und den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag stark glüht. Die Tiefe der Farbe ist von dem Gehalte an Kobaltoxydul abhängig. Es ist den Kobaltfarben eigenthümlich, daß sie ihr schönes Ansehen nur bei Tageslicht zeigen, bei Kerzenlicht aber schmutzig violett erscheinen.

Rinmanns Grün.

Rinmann's Grün ist dem Thénard'schen Blau analog zusammengesetzt, die Thonerde ist darin aber durch Zinkoxyd vertreten. Man erhält es auf gleiche Weise, nur wendet man anstatt der Alaunlösung eine Lösung von Zinkvitriol an.

Reagentien auf Kobalt.

Die Reagentien auf Kobalt sind einfach und nur mit wenigen Worten zu erwähnen. Außer dem Verhalten der Kobaltoxydulsalze, das schon angeführt wurde, beruht auf der Bildung des Kobaltultramarins und von Rinmanns Grün die Anwendung des salpetersauren Kobaltoxyduls zur Prüfung auf Thonerde und Zinkoxyd. Bei Anwendung einer salpetersauren Lösung ließen sich beide letztgenannte Körper auch umgekehrt zur Prüfung auf Kobaltoxydul anwenden. Am besten weißt man Kobalt vor dem Löthrohre, vermittelst der Phosphorsalzperle nach, die durch die kleinste Menge desselben blau gefärbt wird.

Zink (Zn).

(Aequivalent = 33,0; spec. Gewicht 6,8—7,2.)

Zink. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Man findet das Zink in der Natur nie gediegen, sondern an Schwefel gebunden als Zinkblende und als kohlensaures Zinkoxyd, edler Galmey und als kieselsaures Zinkoxyd oder gewöhnlicher Galmey oder Kieselzinkerz. Das Zink ist ein bläulichweißer, stark metallglänzender Körper, der im gewöhnlichen Zustande das spec. Gewicht von 6,8, nach dem Hämmern das von 7,2 zeigt. Es ist nur wenig biegsam und bricht leicht

mit strahlig blättrigem Gefüge, ist aber dessenungeachtet so zähe und weich, daß es zu dünnen Blechen gehämmert werden kann. Beim Reiben verbreitet es einen eigenthümlichen Geruch; bei + 205 ⁰ wird es so spröde, das es in Pulver verwandelt werden kann, bei 412 ⁰ schmilzt es und verflüchtigt sich in der Weißglühhitze, so daß es überdestillirt und auf diese Weise von andern, nichtflüchtigen Metallen getrennt werden kann. Bei Luftzutritt erhitzt, entzündet es sich ungefähr bei 500 ⁰ und verbrennt mit blauweißer Flamme zu Zinkoxyd. An der Luft überzieht es sich mit der Zeit mit einer Haut von Oxyd, welche die darunter liegenden Theile vor fernerer Oxydation schützt. Im Wasser oxydirt es sich nur sehr langsam, schnell aber in der Glühhitze unter Wasserstoffentwickelung.

Man erhält das Zink im Großen aus den Zinkerzen, indem man dieselben vorher röstet und dann mit Kohle erhitzt. Das ausgeschiedene Metall wird in Formen gegossen und in den Handel gebracht; rein stellt man das Zink durch ein- bis zweimaliges Ueberdestilliren an; die Destillation geschieht, indem man das Zink in einem oben verschlossenen Tiegel erhitzt, in dessen Boden ein weites Rohr so eingesetzt ist, daß die obere Mündung innerhalb des Tiegels sich über dem Niveau des siedenden Zinks befindet, während der untere Theil durch den Rost des Ofens geht, und nahe über der Oberfläche des in einem untergestellten Gefäße, enthaltenen Wassers mündet, so daß die Dämpfe des Zinks das Wasser treffen müssen. Man pflegt auch das Zink dadurch zu reinigen, daß man Schwefel mit dem geschmolzenen Zink zusammenbringt; es verbinden sich vorzugsweise die fremden Metalle mit dem Schwefel zu Schwefelmetallen, die sich an der Oberfläche des geschmolzenen Zinks abscheiden und mit einer eisernen Schaumkelle abgenommen werden. Chemisch reines Zink erhält man durch Reduction des reinen Zinkoxydes mit Kohle. Gewinnung des Zinks.

Das Zink wird zur Darstellung des Messings (siehe Kupfer), Anwendung des Zinks.

zur Entwickelung von Wasserstoff, als Blech zum Dachdecken, zu Wasserbehältern, zum Protegiren (Galvanisiren) des Eisens und als Bestandtheil der galvanischen Apparate angewendet.

Sauerstoff-, verbindungen des Zinks.

Das Zink verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Zinkoxyd ZnO und zu Zinksuperoxyd ZnO_2. Das letztere ist ein weißer Körper, den man durch Behandeln des Zinkoxydes mit Wasserstoffsuperoxyd erhält ($ZnO + HO_2 = ZnO_2 + HO$).

Zinkoxyd. ZnO.

Das Zinkoxyd oder die Zinkblumen (Flores zinci) ist ein weißer, pulverförmiger Körper, der nicht verflüchtigt oder durch die Wärme zersetzt werden kann, nur sehr schwierig schmilzt, beim Erwärmen gelb wird, nach dem Erkalten aber wieder die ursprüngliche weiße Farbe annimmt. Das Zinkoxyd löst sich nicht in Wasser, geht aber mit demselben eine Verbindung ein und bildet dann das Zinkoxydhydrat. In Säuren und ätzenden Alkalien löst es sich leicht auf und kann daher die Stelle einer Base und einer Säure vertreten. In der Natur findet sich das Zinkoxyd nur an Säuren gebunden. Man stellt es auf trocknem Wege dar, indem man Zink bei Luftzutritt in einem Tiegel erhitzt, das Metall oxydirt sich unter Feuererscheinung und der Tiegel wird mit lockerem, weißem Zinkoxyd angefüllt; ein Theil desselben wird mit der erwärmten Luft emporgerissen. Von anhängendem nicht oxydirtem Zink befreit man das Zinkoxyd durch Reiben und Abschlämmen mit Wasser. Des wolligen Ansehens wegen, nannte man früher das auf trocknem Wege dargestellte Zinkoxyd philosophische Wolle (lana philosophica). Außerdem führte es die Namen Pompholix und Nichts (Nihilum album). Auf nassem Wege erhält man das Zinkoxyd, indem man schwefelsaures Zinkoxyd (Zinkvitriol) mit kohlensaurem Natron zersetzt und das erhaltene kohlensaure Zinkoxydhydrat, trocknet und durch Glühen von der Kohlensäure befreit. Die in der Heilkunde angewendete Tutia oder Cadmia ist mit Ofenbruch verunreinigtes Zinkoxyd.

Schwefelzink. ZnS.

Das Schwefelzink findet sich schon in der Natur als Zink-

blende, in Form eines gelben, durchsichtigen, in Oktaëdern krystallisirten Körpers. Durch directes Zusammenbringen läßt sich Schwefelzink nur schwierig darstellen; wenn man Schwefeldämpfe über stark erhitztes Zink leitet, so findet Verbindung unter heftiger Detonation statt; dasselbe geschieht beim Zusammenbringen von Fünffach-Schwefelkalium mit gepulvertem Zink. Am besten erhält man das Schwefelzink durch Reduction des schwefelsauren Zinkoxydes mittelst Kohle. Wenn man durch eine Lösung eines neutralen Zinkoxydsalzes Schwefelwasserstoffgas leitet oder zu derselben Schwefelammonium setzt, so erhält man einen weißen Niederschlag, der aus Schwefelzinkhydrat $ZnS + HO$ besteht, beim Erhitzen sein Wasser verliert und gelb wird.

Das Chlorzink erscheint als weiße Krystallmasse, die bei 100° schmilzt und sich in der Rothglühhitze verflüchtigt; es löst sich leicht in Wasser und zerfließt schon an der Luft. Es löst sich gleichfalls in Alkohol und verwandelt denselben mit der Zeit in Aether. Wasserfrei erhält man diese Verbindung, indem man Zink in Chlorgas verbrennen läßt; es bildet sich eine butterartige Substanz (Zinkbutter). Man erhält diese Verbindung ferner durch Destillation von trocknem Kochsalz mit trocknem Zinkvitriol ($ClNa + ZnO, SO_3 = ZnCl + NaO, SO_3$). In wasserhaltigem Zustande erhält man es gewöhnlich durch Behandeln von Zink mit Salzsäure, daher unter den gegebenen Bedingungen als Nebenproduct bei der Wasserstoffentwickelung. Man wendet das Chlorzink als Bad an, um gewisse, besonders organische Substanzen längere Zeit auf einer bestimmten Temperatur zu erhalten. Es dient ferner in der Färberei und mit Tischlerleim gemischt zur Fabrikation eines guten Vogelleimes. Chlorzink. $ZnCl$.

Die Zinkoxydsalze sind farblos, wenn die Säure farblos war, und die löslichen von herbem, metallischem Geschmack. Kali und Ammoniak erzeugen einen weißen Niederschlag von Zinkoxydhydrat, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder Zinkoxydsalze.

löst. Kohlensaures Natron giebt kohlensaures Zinkoxydhydrat, kohlensaures Ammoniak bewirkt dasselbe, der Niederschlag ist aber in überschüssig zugesetztem kohlensauren Ammoniak löslich. Schwefelwasserstoff bewirkt in sauren Lösungen der Zinkoxydsalze, ausgenommen wenn die Lösung Essigsäure enthält, keinen, in neutralen einen weißen, aus Schwefelzinkhydrat bestehenden Niederschlag. Schwefelammonium giebt denselben Niederschlag. Die wichtigsten Zinkoxydsalze sind das kohlensaure Zinkoxyd und das schwefelsaure Zinkoxyd.

Kohlensaures Zinkoxyd. ZnO, CO_2.

Das neutrale kohlensaure Zinkoxyd kommt in der Natur als edler Galmey und als Zinkspath vor. Es ist das am häufigsten zur Darstellung des metallischen Zinks angewendete Erz. Künstlich stellt man es durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von kohlensaurem Zinkoxydhydrat in kohlensäurehaltigem Wasser dar. Wenn man die Lösung eines Zinkoxydsalzes mit kohlensaurem Natron fällt, so erhält man eine Verbindung, die nach Wackenroder die Formel $ZnO, CO_2 + (2\ ZnO, HO)$ hat. Diese letztere Verbindung dient zur Darstellung des auf nassem Wege erhaltenen Zinkoxydes und bisweilen auch, anstatt des Bleiweißes, als Deckfarbe, welcher vor dem Bleiweiß den Vorzug hat, daß sie durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt wird.

Schwefelsaures Zinkoxyd. ZnO, SO_3.

Das schwefelsaure Zinkoxyd oder der Zinkvitriol kommt bisweilen in der Natur als secundäres Product, durch Verwitterung von Zinkblende entstanden, krystallinisch oder in Grubenwässern gelöst vor. Der Zinkvitriol krystallisirt mit sieben Aequivalenten Wasser in geraden rhombischen Säulen, die zusammenziehend schmecken, sich leicht in Wasser lösen, an der Luft verwittern, beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen, endlich bei fortgesetztem Erhitzen alles Wasser verlieren und das trockne Salz als weiße Masse hinterlassen. Bei starkem Erhitzen zersetzt es sich in zurückbleibendes Zinkoxyd und in entweichende Schwefelsäure, schweflige Säure und Sauerstoff $(2\ ZnO, SO_3$

$= 2\,ZnO + SO_3, SO_2, O$). Mit Kohle geglüht, wird es zu Schwefelzink reducirt. Man erhält den Zinkvitriol als Nebenproduct bei der Wasserstoffentwickelung mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure, und im Großen, indem man die Zinkblende röstet, die Masse mit Wasser auszieht, die Lösung abdampft und zum Krystallisiren hinstellt. Der Zinkvitriol dient in dem Kattundrucke und als Zusatz zu den Oelen, behufs der Firnißbereitung, zur Darstellung verschiedener Zinkpräparate und endlich in der Medicin als alstringirendes Mittel.

Das Zink läßt sich in Lösungen durch die bei dem Zinkoxyd angegebenen Substanzen nachweisen; namentlich dient sein Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zu seiner Erkennung. Vor dem Löthrohre läßt sich das metallische Zink leicht entzünden und beschlägt die Kohle gelb, der Beschlag wird nach dem Erkalten weiß. Zinkoxyd giebt mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und geglüht die unter dem Namen Rinmanns Grün bekannte und schon bei dem Kobalt angeführte grüne Farbe. Reagentien auf Zink.

Kadmium (Cd).

(Aequivalent 55,8; spec. Gewicht 8,6).

Das Kadmium ist eins der seltneren Metalle, es macht einen steten Begleiter des Zinks aus und findet sich mit dem Zink in der Blende und dem Galmey. Außerdem kommt es mit Schwefel verbunden im Greenokit vor. Das Kadmium hat den Glanz und das Ansehen des Zinnes, faserigen Bruch, färbt beim Reiben ab, knirscht beim Biegen wie das Zinn, läßt sich zu Blättern strecken und zu Draht ziehen, schmilzt noch vor dem Glühen, verwandelt sich bei 360° in Dämpfe und kann überdestillirt werden. An der Luft bleibt es unverändert, beim Er- Kadmium. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

hitzen aber entzündet es sich und verbrennt zu rothbraunem Oxyd. In Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwickelung; von dem Zinn unterscheidet es sich durch seine vollkommene Löslichkeit in Salpetersäure. Um das Kadmium aus den Zinkerzen darzustellen, löst man die Oxyde beider in Schwefelsäure und fällt aus dieser Lösung das Kadmium durch Schwefelwasserstoff; das entstandene Schwefelkadmium wird in Salzsäure gelöst, durch kohlensaures Ammoniak in kohlensaures Kadmiumoxyd verwandelt und das erhaltene kohlensaure Salz, mit Kohle gemengt, in einer Porcellanretorte geglüht, wobei Kadmium überdestillirt ($CdO,CO_2 + 2C = Cd + 3CO$). Das Kadmium verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kadmiumsuboxyd Cd_2O, das man als grünes Pulver durch Erhitzen des oxalsauren Kadmiums erhält, und zu Kadmiumoxyd CdO.

Oxydationsstufen des Kadmiums.

Kadmiumoxyd. CdO.

Das Kadmiumoxyd ist ein rothbraunes, unschmelzbares, nicht flüchtiges, in Wasser unlösliches Pulver, das durch Verbrennen des Kadmiums an der Luft oder durch Glühen des kohlensauren Salzes erzeugt wird.

Schwefelkadmium. CdS.

Das Schwefelkadmium kommt in der Natur als Greenokit vor und wird künstlich dargestellt, indem man durch eine Lösung eines Kadmiumoxydsalzes Schwefelwasserstoffgas leitet. Man erhält es auf diese Weise als schöngelbes Pulver, das als Malerfarbe Anwendung findet. Von dem Schwefelarsenik läßt sich das Schwefelkadmium leicht dadurch unterscheiden, daß das letztere sich nicht in Kali, Ammoniak und Schwefelammonium löst, während das Schwefelarsenik leicht aufgelöst wird.

Die Kadmiumoxydsalze.

Die Verbindungen des Kadmiumoxydes mit den Säuren oder die Kadmiumoxydsalze sind farblos, aus ihren Lösungen wird das Kadmiumoxyd durch fixe Alkalien als weißes Hydrat gefällt, während das von Ammoniak, aber nicht von den übrigen Alkalien gelöst wird. Blutlaugensalz fällt dieselben weiß, Zink das Kadmium daraus metallisch nieder. Von diesen Salzen sind zu er=

wähnen das kohlensaure und das schwefelsaure Kadmiumoxyd. Das erstere erhält man als weißen Niederschlag, wenn man ein lösliches Kadmiumoxydsalz mittelst kohlensaurem Ammoniak fällt; das schwefelsaure Salz stellt man durch Auflösen von Kadmium in verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung dar; es krystallisirt mit vier Aequivalenten Wasser.

Das Verhalten des Kadmiumoxydes in Lösungen gegen Schwefelwasserstoff, die Löslichkeit desselben in Ammoniak und die Nichtlöslichkeit in kohlensaurem Ammoniak können zum Erkennen des Kadmiums benutzt werden. Vor dem Löthrohre läßt sich das Kadmium in Verbindungen dadurch nachweisen, daß die Substanz auf der Kohle mit kohlensaurem Natron erhitzt, die Kohle braunroth beschlägt. Reagentien auf Kadmium.

Chrom (Cr).

(Aequivalent = 26,8; spec. Gew. = 5,9.)

Das Chrom kommt in der Natur selten und stets oxydirt vor, am häufigsten ist unter seinen Erzen der Chromeisenstein, der im Wesentlichen aus einer Verbindung von Eisenoxydul mit Chromoxyd FeO,Cr_2O_3 besteht. Der Chromeisenstein kann deßhalb als Magneteisenstein betrachtet werden, in welchem das Eisenoxyd durch das isomorphe Chromoxyd vertreten worden ist. In dem Chromeisenstein findet sich das Eisenoxydul zum Theil durch Talkerde und das Chromoxyd zum Theil durch Thonerde ersetzt. Unter den übrigen natürlich vorkommenden Chromverbindungen ist noch das Rothbleierz zu erwähnen. Das metallische Chrom ist grauweiß, wenig glänzend, spröde, sehr streng flüssig, verändert sich nicht an der Luft und wird von Säuren, mit Ausnahme der Flußsäure nicht angegriffen. Man erhält das Chrom durch Reduction des Chromoxydes, in der Weißglühhitze mit Kohle. Das Chrom zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, allen seinen Verbindungen schöne Farben zu ertheilen. Chrom. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Oxydationsstufen des Chroms.

Die Oxydationsstufen des Chroms sind denen des Mangans ähnlich; eben so wie das Mangan, verbindet sich das Chrom mit dem Sauerstoff zu

Chromoxydul $Cr\,O$,
Chromoxyd Cr_2O_3,
Chromsuperoxyd $Cr\,O_2$ (?),
Chromsäure $Cr\,O_3$,
und Ueberchromsäure Cr_2O_7.

Chromoxydul. CrO.

Das Chromoxydul kommt nach Moberg in der Natur in den Pyropen, einer Art Granaten und wahrscheinlich auch in dem Chromeisenstein vor. Man erhält es als braunen Körper, wenn man Chromchlorür mit Kali fällt. Dieser Niederschlag ist zusammengesetzt $CrO + HO$, beim Trocknen verwandelt er sich in Chromoxyd.

Chromoxyd. Cr_2O_3.

Das Chromoxyd ist grün, fast unschmelzbar, unveränderlich an der Luft, wird durch Wasserstoff, Schwefel nnd Chlor nicht angegriffen, löst sich nicht in Säuren, wenn es vorher geglüht worden ist, ist aber als Hydrat darin sehr leicht löslich. Mit Kali, Natron oder Salpeter geschmolzen wird es zu Chromsäure oxydirt. Krystallisirtes Chromoxyd ist dunkelgrün, fast schwarz, ritzt Bergkrystall und Topas und hat die Form des krystallisirten Eisenoxydes und der krystallisirten Thonerde. Das spec. Gewicht dieser Krystalle = 5,21. Das Chromoxyd wird durch Erhitzen des Hydrates, ferner durch Erhitzen von chromsaurem Quecksilberoxydul dargestellt, denn:

$$2\,(Hg_2O,CrO_3) = 4\,Hg + 5\,O + Cr_2O_3.$$

Erhitzt man ein Gemenge von chromsaurem Kali mit Schwefel bis zum Rothglühen und zieht man die Masse nach dem Erkalten mit Wasser aus, so löst sich in dem Wasser schwefelsaures Kali und Schwefelkalium und Chromoxyd bleibt zurück. Das krystallinische Chromoxyd stellt man dar, indem man eine Verbindung von Chromsuperchlorid mit Chromsäure, in

einer porcellanen Retorte erhitzt; es entweichen Chlor und Sauerstoff, während sich das Chromoxyd in schönen Krystallen in dem Retortenhals ansetzt. Das Chromoxyd wird in der Glasfabrikation zum Grünfärben des Glases und in der Glas- und Porcellanmalerei angewendet.

Das Chromoxydhydrat $Cr_2O_3 + 6\,HO$ ist von hellgrauer bis schwarzgrauer Farbe und löst sich in Säuren. Die Lösung ist gewöhnlich von röthlich blauer Farbe, beim Erhitzen geht diese Farbe in eine grüne über. Früher glaubte man, in Folge dieser Farbenveränderung zwei isomere Modificationen des Chromoxydes annehmen zu müssen, Schrötter zeigte aber, daß dieselbe, mindestens in einigen Fällen, durch das Austreten von chemisch gebundenem Wasser bedingt sei. Man erhält das Chromoxydhydrat durch Fällen einer Chromoxydsalzlösung mittelst Ammoniak, oder durch Reduction eines chromsauren Salzes durch Sieden mit Salzsäure und einer organischen Substanz wie Zucker, Oxalsäure, Stärke, und Fällen der entstandenen Chromchloridlösung mittelst Ammoniak. Chromoxydhydrat.

Diese dem Mangansuperoxyd entsprechende Oxydationsstufe des Chroms ist ziemlich problematisch. Man erhält sie durch gelindes Erhitzen von salpetersaurem Chromoxyd, oder beim Mischen einer Chromoxydsalzlösung mit chromsaurem Kali. Sie ist ein rothbraunes Pulver, das man sowohl als eine eigene Oxydationsstufe des Chroms, als auch als chromsaures Chromoxyd ansehen kann ($CrO_3 + Cr_2O_3 = 3\,CrO_2$). Chromsuperoxyd. CrO_2.

Die Chromsäure kommt in der Natur als chromsaures Bleioxyd (Rothbleierz) vor. Sie besteht im reinen Zustande aus einer rothen Masse oder schönen rothen Krystallen, die an der Luft zerfließen und sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösen. Beim Erhitzen schmilzt sie, verwandelt sich aber schon bei 300° in Chromoxyd und Sauerstoff. Mit organischen Körpern zusammengebracht, reducirt sie sich unter Sauerstoffabgabe zu Chrom- Chromsäure. CrO_3.

oxyd und ist eine der am stärksten oxydirenden Substanzen. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet sie eine rothe, krystallisirbare, leicht zerfließliche Verbindung, die sich beim Erhitzen in Sauerstoff und schwefelsaures Chromoxyd zersetzt. Mit Salzsäure giebt sie eine Art Königswasser, indem Chromchlorid und Wasser sich bilden, während freies Chlor in der Flüssigkeit gelöst bleibt ($2\,CrO_3 + 6\,ClH = Cr_2Cl_3 + 6\,HO + 3\,Cl$). Die Chromsäure ist mit der Schwefelsäure isomorph. Man stellt die Chromsäure dar, indem man aus einer Platinretorte ein Gemenge von vier Theilen chromsaurem Bleioxyd, drei Theilen Flußspath ($FlCa$) und fünf Theilen concentrirter Schwefelsäure destillirt. Es bildet sich schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaurer Kalk, während Dämpfe von Chromfluorid übergehen, dieselben werden in eine mit Wasserdampf beladene Atmosphäre geleitet, in welcher sie sich zu Fluorwasserstoffsäure und zu Chromsäure zersetzen. — Einfacher erhält man die Chromsäure durch Fällen einer Lösung von chromsaurem Kali mit Kieselflußsäure, es fällt Kieselfluorkalium zu Boden und in Lösung bleibt Chromsäure, welche durch Abdampfen erhalten wird. Unrein stellt man sie durch Zersetzen von doppelt chromsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure dar, das niederfallende, aus Chromsäure bestehende Pulver wird von der Flüssigkeit durch Filtriren durch Glaspulver getrennt.

Ueberchromsäure. Cr_2O_7.

Die Ueberchromsäure ist nur in ihrer Lösung in Aether bekannt. Diese Lösung ist von blauer Farbe; man erhält sie, wenn man eine Lösung von Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd zusammenbringt. Sie ist noch zu wenig untersucht.

Verbindungen des Chroms mit anderen Elementen.

Unter den Verbindungen des Chroms mit andern Elementen sind zu erwähnen das Schwefelchrom und das Chlorchrom. Das dem Chromoxyd analog zusammengesetzte Schwefelchrom oder Chromsulfuret Cr_2S_3 ist ein graues oder krystallinisch graphitähnliches Pulver; beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure in

Chromoxyd. Man erhält es durch starkes Glühen von Chromoxyd mit Schwefelleber unter Abschluß der Luft. Das **Chromchlorid** oder Chlorchrom $CrCl_3$ stellt durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd und Kohle, in einem Strome Chlorgas erhalten, eine krystallinische, pfirsichblüthrothe, in dünner Lage durchsichtige Substanz dar. Es ist in Wasser fast unlöslich, durch Zusatz einer geringen Menge von **Chromchlorür** wird es aber in Wasser leicht löslich. Die Lösung ist von grüner Farbe. Das durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure und Abdampfen zum Trocknen erhaltene Chromchlorid ist von schwarzgrüner Farbe.

Die Verbindungen **des Chromoxydes** mit den Säuren oder die **Chromoxydsalze** zeigen meistens im krystallisirten Zustande eine violette Farbe, während ihre Lösungen eine grüne Farbe besitzen. Kali fällt aus denselben einen bläulichen Niederschlag von Chromoxydhydrat, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst. Das Chromoxydhydrat verhält sich also wie eine schwache Säure und bildet mit Basen **chromigsaure Salze**. Ammoniak erzeugt ebenfalls einen Niederschlag von Hydrat, der sich aber nur in sehr geringer Menge im Ueberschusse desselben mit rother Farbe löst. Blutlaugensalz und Schwefelwasserstoff geben in den Lösungen der Chromoxydsalze keinen Niederschlag, Schwefelammonium scheidet, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Chromoxydhydrat ab ($Cr_2O_3, 3\,SO_3 + 3\,NH_4S + 3\,HO = Cr_2O_3 + 3\,NH_4O,SO_3 + SH$). Chromoxydsalze

Unter den Chromoxydsalzen ist zu erwähnen das Doppelsalz des schwefelsauren Chromoxydes mit dem schwefelsauren Kali, der **Chromalaun** $Cr_2O_3, 3\,SO_3 + KO, SO_3 + 24\,HO$. Derselbe ist wie der gewöhnliche Thonerdealaun in Oktaëdern von dunkelpurpurner Farbe krystallisirt, in kleinen Krystallen erscheint die Farbe rubinroth. Eine mit kaltem Wasser erhaltene Lösung des Chromalauns ist von violetter Farbe, erhitzt man dieselbe aber bis Chromalaun.

auf 60°, so geht die Farbe in eine grüne über, und man erhält beim Abdampfen Krystalle von schwefelsaurem Kali, während schwefelsaures Chromoxyd aufgelöst in der Mutterlauge zurückbleibt. Der Chromalaun wird auf folgende Weise am einfachsten dargestellt. Man mischt drei Theile einer gesättigten Lösung von neutralem, chromsauren Kali, zuerst mit einem Theil concentrirter Schwefelsäure und dann mit zwei Theilen Alkohol, welche letztere aber nur allmählig und in kleinen Portionen hinzugegossen werden müssen, um eine Erwärmung des Gemisches, die eine Zersetzung des Chromalauns zur Folge haben würde, zu vermeiden. Aus dieser Lösung krystallisirt der Chromalaun heraus.

Chromsaure Salze.

Die Chromsäure verbindet sich mit den Basen zu den chromsauren Salzen oder Chromaten, die größtentheils eine gelbe oder rothe Farbe besitzen. Die meisten der chromsauren Salze sind in Wasser löslich, davon ausgenommen sind das Baryt-, Blei-, Wismuth-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalz. Unter den chromsauren Salzen sind zu erwähnen das neutrale chromsaure Kali, das zweifachchromsaure Kali, das chromsaure Bleioxyd und das chromsaure Silberoxyd.

Neutrales chromsaures Kali. KO, CrO_3.

Das neutrale chromsaure Kali wird zur Darstellung fast aller anderen Chrompräparate gebraucht. Es krystallisirt in citronengelben, undurchsichtigen, sechsseitigen Säulen und ist von kühlendem, bitterlichem Geschmacke. Beim Erhitzen schmilzt es und färbt sich dabei grün. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, nicht aber in Alkohol und hat große Neigung, in das zweifach-chromsaure Kali überzugehen. Schwefelsäure und Salpetersäure verwandeln es sogleich in diese Verbindung ($2\,KO, CrO_3 + \dddot{S} = KO, 2\,CrO_3 + KO, SO_3$). Man stellt das neutrale chromsaure Kali dar, indem man gemahlenen und geschlämmten Chromeisenstein mit Salpeter zusammenschmilzt. Der Salpeter giebt bei

seiner Zersetzung Sauerstoff an das Chromoxyd ab, und verwandelt dasselbe in Chromsäure, welche sich mit dem Kali zu chromsaurem Kali verbindet. Das durch die Zersetzung der Salpetersäure entstandene Stickstoffoxyd entweicht hierbei. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung bis zum Erscheinen einer Salzhaut abgedampft. Man benutzt dieses Salz in der Schwarzfärberei; in Verbindung mit Campecheholz, zur Darstellung der Runge'schen Tinte (indem man zu 1000 Th. einer Abkochung von 1 Th. Campecheholz mit 8 Th. Wasser, genau einen Theil neutrales chromsaures Kali setzt), so wie zur Fabrikation der andern löslichen und unlöslichen Chromsalze.

Das zweifach chromsaure Kali krystallisirt in dunkelorangerothen Prismen oder Tafeln. Diese Krystalle sind wasserfrei, an der Luft unveränderlich, unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser, aber minder leicht als das neutrale Salz. Dieses Salz schmilzt in der Hitze. Man stellt es dar, indem man zu einer Lösung des neutralen Salzes so lange Salpetersäure setzt, bis dieselbe eine rothe Farbe angenommen hat; beim Abdampfen der Lösung erhält man das Salz in schönen Krystallen.

Zweifach chromsaures Kali. $KO, 2CrO_3$.

Das chromsaure Bleioxyd kommt, wie schon erwähnt wurde, in der Natur als Rothbleierz oder rother Bleispath in schiefen, rhombischen Säulen von 5,75 spec. Gewichte krystallisirt vor. Das künstlich dargestellte ist von citronengelber, bis dunkelorangegelber Farbe, je nachdem man bei der Darstellung Wärme anwendete oder Kali vorwalten ließ. Man erhält das chromsaure Bleioxyd, indem man essigsaures Bleioxyd mit neutralem chromsauren Kali zersetzt; es entsteht ein gelber Niederschlag der fraglichen Verbindung, während essigsaures Kali aufgelöst bleibt ($PbO,\overline{A} + KO,CrO_3 = PbO,CrO_3 + KO,\overline{A}$). Enthält das neutrale chromsaure Kali freies Alkali, so ist der entstehende Niederschlag von orangerother Farbe, während bei vorhandener Säure mehr ein citronengelber Niederschlag sich erzeugt. Das chrom=

Chromsaures Bleioxyd. PbO, CrO_3.

saure Bleioxyd ist unter dem Namen Chromgelb oder Chromblei als Malerfarbe bekannt. Behandelt man das Chromgelb in der Siedehitze mit verdünnter Kalilauge, so wird die Hälfte der Chromsäure entzogen und es bildet sich eine rothe Verbindung, die den Namen Chromroth führt und die Zusammensetzung $2\,PbO + CrO_3$ hat. Dieselbe Verbindung erhält man krystallinisch, wenn man in schmelzenden Salpeter neutrales chromsaures Bleioxyd einträgt und nach dem Erkalten die Masse mit Wasser auszieht.

Chromsaures Silberoxyd. $AgO.\,CrO_3$.

Das chromsaure Silberoxyd erscheint als purpurrothes, krystallinisches Pulver, das durch Fällen einer Lösung von chromsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten wird.

Reagentien auf Chrom.

Alle Chromverbindungen lassen sich vor dem Löthrohre leicht dadurch erkennen, daß durch sie die Phosphorsalzperle schön smaragdgrün gefärbt wird, die Färbung bleibt in der innern und äußern Flamme dieselbe (Unterschied vom Kupfer). Ist das Chrom als Chromsäure in einer Lösung vorhanden, so entsteht durch essigsaures Bleioxyd ein gelber Niederschlag (Chromgelb); durch Kochen derselben mit Salzsäure und Alkohol verschwindet die gelbe oder rothe Farbe der Lösung und geht, indem sich Chromchlorid bildet, in eine grüne Flüssigkeit über. Chromoxyd weist man in einer Verbindung durch Zusammenschmelzen mit Salpeter nach, die geschmolzene Masse giebt beim Ausziehen mit Wasser eine gelbe Lösung von chromsaurem Kali.

Neun weniger wichtige Metalle.

Neun weniger wichtige Metalle.

Auf das Chrom folgen neun weniger wichtige Metalle, von denen nur die wesentlichsten Charactere angegeben werden sollen, diese Metalle sind das Vanadium, Wolfram, Molybdän, Osmium, Ruthenium, Tantal, Niobium, Pelopium und das Titan.

Vanadin. Va.

Das Vanadin findet sich in der Natur sehr selten in ge=

wissen schwedischen Eisenerzen und dem Rothbleierz von Ximapan in Mexico. Es ist silberweiß, von starkem Glanze, nicht hämmerbar, verändert sich nicht an der Luft und im Wasser, verbrennt aber beim Erhitzen an der Luft. Die Oxydationsstufen und die Eigenschaften der Verbindungen ähneln denen des Chroms.

Das Wolfram, Tungsteinmetall oder Scheelium findet sich als wolframsaurer Kalk im Tungstein oder Scheelspath und als Oxyd mit Eisenoxydul und Manganoxydul verbunden in dem Mineral Wolfram. Das metallische Wolfram hat die Farbe und den Glanz des Eisens und das hohe specifische Gewicht von 17,0—17,6. Die einzige Verbindung des Wolframs, welche in der Färberei zuweilen angewendet worden ist, ist das wolframsaure Wolframoxyd $WO_2 + WO_3$, ein blaues Pulver. Die Wolframverbindungen lassen sich vermittelst des Löthrohrs entdecken, sie ertheilen der Phosphorsalzperle in der innern Flamme eine blaue Farbe, welche in der äußern Flamme fast gänzlich verschwindet. Auf Zusatz von etwas Eisen wird die Perle blutroth gefärbt. Wolfram. W.

Das Molybdän kommt in der Natur mit Schwefel verbunden als Molybdänglanz und als molybdänsaures Bleioxyd in dem Gelbbleierz vor. Das Metall ist von grauweißer Farbe und hat ein specif. Gewicht von 8,6. Bei Luftzutritt erhitzt, oxydirt es sich zu Molybdänoxyd, bei noch stärkerem Erhitzen zu Molybdänsäure. Die Verbindung des Molybdänoxydes mit der Molybdänsäure ist ebenfalls als blaue Farbe angewendet worden, eine allgemeinere Anwendung derselben verhindert ihr hoher Preis. Die wichtigste Verbindung des Molybdäns ist das molybdänsaure Ammoniak, welches man durch Auflösen der durch Rösten des Molybdänglanzes erhaltenen Molybdänsäure in Ammoniak und Krystallisirenlassen der Lösung darstellt. Dieses Salz giebt in Salzsäure gelöst das vortrefflichste Reagens auf Phosphorsäure ab. Die geringste Spur derselben Molybdän. Mo.

verräth sich, wenn man dieselbe mit der erwähnten Lösung erhitzt, durch einen entstehenden citronengelben Niederschlag, der aus molybdänsaurem Ammoniak, plus der in der Lösung enthaltenen Phosphorsäure besteht. Die Molybdänverbindungen geben der Phosphorsalzperle vor dem Löthrohre in der innern Flamme eine schöne grüne Färbung. Die Boraxperle wird in der innern Flamme braunroth gefärbt.

Osmium und Ruthenium wären eigentlich hier zu erwähnen, da dieselben aber als stete Begleiter des Platins vorkommen, so wird bei dem Platin das wichtigste über diese beiden Metalle angeführt werden.

Tantal. Ta. Niobium. Nb. Pelopium. Pe.

Die drei Metalle, das Tantal, Niobium und Pelopium kommen gemeinschaftlich in dem Mineral Tantalit von Bodenmais vor. Diese drei Metalle sind nur als schwarze Pulver bekannt. Da die scharfe Trennung dieser Körper noch nicht gelungen ist, so lassen sich genaue Eigenschaften derselben nicht angeben. Das Tantal hat seinen Namen von Tantalus, das Pelopium von Pelops, dem Sohn und das Niobium von der Niobe, der Tochter des Tantalus.

Titan. Ti.

Das Titan findet sich als Titansäure in den Mineralien Rutil, Anatas und Brookit und als Titaneisen, d. h. einer Verbindung der Titansäure mit Eisenoxydul und Eisenoxyd, in dem Ilmenit, Iserin und Nigrin. Das Titan ist ein kupferrothes Metall, krystallisirt in Würfeln, ist in dünnen Schichten mit grüner Farbe durchsichtig und hat ein spec. Gewicht von 5,3. Das Titan ist in allen Säuren, ausgenommen in einem Gemenge von Salpetersäure und Flußsäure, unlöslich. Man findet das Titan häufig sehr schön krystallisirt in den im Gestell der Hohöfen befindlichen Eisenmassen (der sogenannten Sau). Die Titanverbindungen ertheilen der Phosphorsalzperle in der innern Flamme eine violette Färbung, die auf Zusatz von Eisen blutroth wird. Die blaue Farbe vieler Hohofenschlacken soll von Titan herrühren.

Vierte Gruppe.

Zinn (Sn).

(Aequivalent 58,9; spec. Gewicht = 7,28.)

Das Zinn kommt in der Natur nie gediegen, sondern oxydirt als Zinnstein und als Schwefelzinn mit anderen Metallen verbunden im Zinnkies vor. Das Zinn ist eins von den schon in den ältesten Zeiten bekannten Metallen; es ist von silberweißer Farbe, hat starken Metallglanz, ist so weich, daß es mit dem Messer geschnitten werden kann, aber dennoch so spröde, daß es beim Biegen, indem seine Theile von einander reißen und das krystallinische Gefüge sich trennt, ein eigenthümliches Geräusch, das Schreien oder das Knirschen des Zinnes zeigt. Nach mehrmaligen Hin- und Herbiegen bricht das Zinn und zeigt einen hakigen Bruch. Das Zinn kann zu Blättern ausgewalzt werden (Stanniol), die oft nur 0,001 Zoll stark sind und dann unächtes Silber oder Schlagsilber heißen. Das Zinn schmilzt bei 230°. Wie oben angegeben worden ist, beträgt das specifische Gewicht des Zinnes 7,28; da das im Handel vorkommende Zinn gewöhnlich mit anderen Metallen verunreinigt ist, die sämmtlich ein höheres specifisches Gewicht, als das des Zinnes haben, so hat man in der Bestimmung des spec. Gewichtes des Zinnes ein Mittel, seine Reinheit zu prüfen. Je geringer das spec. Gewicht ist, desto reiner ist das Zinn. Beim Reiben zeigt es einen eigenthümlichen Geruch. An der Luft behält es seinen Glanz lange Zeit, endlich aber überzieht es sich mit einem grauen Häutchen von Oxydul. Dieses Häutchen bildet sich stärker, wenn man Zinn im geschmolzenen Zustande der Luft aussetzt (Zinnasche). Zinn. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Wenn der Zinnstein fast nur aus reinem Zinnoxyd besteht und keine anderen Erze enthält, so wird er direct im Gebläseofen mit Kohle geschmolzen; das so erhaltene Zinn ist fast chemischrein und kommt unter dem Namen Malakka-, Banka- und englisches Zinn in den Handel. Der gewöhnliche Zinnstein aber, so wie er Gewinnung des Zinns.

sich in den Gängen der Urgebirge findet, enthält außer dem Zinnoxyd, Arsenik, eine große Anzahl anderer Metalle, Schwefel u. s. w.; derselbe muß daher durch Pochen und Waschen von der anhängenden Gangart und durch Rösten von dem größten Theil des Schwefels und Arseniks befreit werden. Darauf wird der Zinnstein der Reduction unterworfen. Das erhaltene Zinn ist aber immer noch unrein und wird durch gelindes Schmelzen von dem größten Theil der übrigen schweren Metalle befreit. Es führt dann den Namen Blockzinn. Chemisch reines Zinn erhält man, indem man reines, durch Oxydation des Zinns mit Salpetersäure entstandenes Zinnoxyd mit Kohle reducirt.

Anwendung des Zinns.

Das Zinn wird bisweilen als Arzneimittel angewendet; es dient ferner zur Darstellung mehrerer Metalllegirungen, deren specifisches Gewicht stets etwas höher ist, als es nach der Berechnung sein sollte. Man fertigt aus demselben Gefäße, oder überzieht Geräthschaften aus andern Metallen mit Zinn (Verzinnen). Als Stanniol wird es zum Ueberzug verschiedener Apparate und zur Spiegelbelegung benutzt. Unter den Legirungen des Zinnes ist zu erwähnen das Schnellloth der Klempner, das aus 2 Th. Blei und 1 Theil Zinn besteht.

Verzinnen.

Das Ueberziehen eines andern Metalles mit einer Zinnschicht heißt das Verzinnen. Bedingungen desselben sind die, daß die Oberfläche des zu verzinnenden Metalles rein, d. h. oxydfrei sei, und daß beim Auftragen des geschmolzenen Zinnes die Oxydation desselben vermindert werde; letzteres geschieht hauptsächlich durch Colophonium und Salmiak, welche beide Substanzen das entstandene Oxyd augenblicklich wieder reduciren. Kupfer läßt sich sehr leicht verzinnen, wenn man in dem Gefäß selbst das Zinn schmilzt und vermittelst eines Hanfballens und etwas aufgestreuten Salmiaks das Zinn auf der Oberfläche des Kupfers ausbreitet. Eisenblech wird verzinnt, indem man seine Oberfläche durch Säuren von Rost befreit, es dann in geschmol-

zenes Fett, darauf in geschmolzenes Zinn eintaucht und das überflüssig anhängende Zinn durch eine Bürste entfernt.

Moiré métallique.

Wenn man verzinntes Blech mit verdünnten Säuren behandelt, so geschieht es häufig, daß sich auf der Oberfläche des Zinnes perlmutterartig schimmernde Zeichnungen zeigen, die davon herrühren, daß das Zinn bei raschem Erkalten krystallisirt, und daß durch das Behandeln mit Säuren diese Krystallisation bloß gelegt wird. Man nennt solches Blech gemort oder geflammt (Moiré métallique).

Sauerstoffverbindungen des Zinns.

Das Zinn kann sich mit dem Sauerstoff in drei Verhältnissen verbinden, nämlich in dem Verhältniß der gleichen Aequivalente, zu Zinnoxydul SnO; in dem Verhältniß von 2 Zinn zu 3 Sauerstoff, zu Zinnsesquioxydul Sn_2O_3; und in dem Verhältniß von 1 Zinn zu 2 Sauerstoff zu Zinnoxyd oder besser Zinnsäure SnO_2.

Zinnoxydul. SnO.

Das Zinnoxydul kommt in der Natur nicht vor; es ist von fast schwarzer Farbe, in Wasser unlöslich, oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft unter Erglimmen zu Zinnoxyd. Als Hydrat ist es weiß. Säuren lösen das Oxydul auf, die ätzenden Alkalien ebenfalls, die Lösung zersetzt sich aber mit der Zeit in zinnsaures Kali, das aufgelöst bleibt, und in metallisches Zinn, das sich ausscheidet ($2SnO + KO = SnO_2, KO + Sn$). Man erhält das Zinnoxydulhydrat, wenn man Zinn in concentrirter Salzsäure löst und zu der entstandenen Zinnchlorürlösung, kohlensaures Natron setzt.

Durch Erhitzen dieses Hydrates in einem sauerstofffreien Raum erhält man das Oxydul wasserfrei. Wenn man das Hydrat mit verdünnter Kalilösung kocht, so erhält man kleine, dunkelbraun gefärbte Krystalle von wasserfreiem Zinnoxydul. Das Zinnoxydul bildet mit Säuren die Zinnoxydulsalze, welche sich höher zu oxydiren streben und deßhalb als Reductionsmittel angewendet werden; sie fällen unter andern die edlen Metalle,

ausgenommen das Gold, metallisch aus ihren Lösungen; das Gold wird als purpurfarbener Niederschlag, der aus Goldoxydul und Zinnoxyd (?) besteht, niedergeschlagen. Schwefelwasserstoff erzeugt in den Lösungen dieser Salze einen dunkelbraunen Niederschlag, der sich in Schwefelammonium wieder auflöst. Ein kohlensaures Zinnoxydulsalz ist nicht bekannt.

Zinnsesquioxydul. Sn_2O_3.

Diese nicht wichtige Oxydationsstufe des Zinns erscheint im frisch gefällten Zustande als schleimige, grauweiße Masse, die beim Trocknen in einer sauerstofffreien Atmosphäre sich in schwarzbraunes, wasserfreies Sesquioxydul umwandelt. Man erhält sie, indem man in eine Zinnchlorürlösung, feuchtes Eisenoxydhydrat einträgt und bis zum Sieden erhitzt; es bildet sich Eisenchlorür, das in der Flüssigkeit gelöst bleibt und sich ausscheidendes Zinnsesquioxydul ($2\,SnCl + Fe_2O_3 = Sn_2O_3 + 2\,FeCl$). Von dem Oxydul unterscheidet es sich durch seine Löslichkeit in Ammoniak und von dem Oxyd dadurch, daß es mit Goldlösung Goldpurpur giebt.

Zinnoxyd. SnO_2.

Das Zinnoxyd oder die Zinnsäure kommt in der Natur in dem Zinnstein vor. Das Zinnoxyd existirt in zwei Modificationen, die das älteste bekannte Beispiel von Isomerie darbieten*). Da diese beiden Modificationen aber bei gleicher procentischer Zusammensetzung ein verschiedenes Aequivalent haben, so würde man richtiger diese Körper polymer nennen.

Gewöhnliche Zinnsäure.

Das a Zinnoxyd oder die gewöhnliche Zinnsäure erscheint frisch gefällt als gallertartiger Niederschlag, der Lakmuspapier röthet, beim Trocknen seidenglänzend und zerreiblich wird, sich schon in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure, auch in kalter

*) Nach H. Rose soll geglühtes Zinnoxyd oder der natürlich vorkommende Zinnstein eine von den beiden folgenden, verschiedene Modification sein.

Salpetersäure löst, aus dieser Lösung aber beim Kochen derselben sich wieder gallertartig ausscheidet. Man stellt das a Zinnoxyd durch Fällen einer Lösung von Zinnchlorid mit kohlensaurem Kali dar ($Sn\,Cl_2 + 2\,KO, CO_2 = Sn\,O_2 + 2\,K\,Cl + 2\,CO_2$). Bei 140° getrocknet geht dieses Oxyd in die Metazinnsäure über. Aus Zinnchlorid dargestellt ist sie unlöslich in Ammoniak, aus einem zinnsauren Salz abgeschieden, aber in Ammoniak löslich. Die zinnsauren Salze oder Stannate des Kalis und Natrons erhält man, wenn man Zinnsäure in Kali oder Natron löst und die Lösung unter dem Recipienten einer Luftpumpe verdampfen läßt. Sie krystallisiren beide leicht und unterscheiden sich dadurch von den Salzen der Metazinnsäure, die nicht krystallisirbar sind; ihre Formel ist $Sn\,O_2 + KO$ oder $Na\,O$.

Das b Zinnoxyd oder die Metazinnsäure ist ein weißes, pulvriges Hydrat, das aus $Sn_5\,O_{10} + 10\,HO$ besteht; beim Trocknen verliert es einen Theil seines Wassers und wird vorübergehend gelb. Es unterscheidet sich von dem a Zinnoxyd durch seine Unlöslichkeit in Salpetersäure und durch die Verbindungen mit Basen, die nicht krystallisirbar sind. Durch Glühen mit Alkalien wird es in die gewöhnliche Zinnsäure verwandelt. Die metazinnsauren Salze verlieren beim Glühen ihr Hydratwasser, zu gleicher Zeit aber verliert auch die Metazinnsäure alle Eigenschaften einer Säure und trennt sich von der mit ihr verbunden gewesenen Base. Das Kalisalz hat die Formel $Sn_5\,O_{10} + KO + 4\,HO$. Man stellt die Metazinnsäure durch Oxydation des Zinnes mittelst Salpetersäure dar, wo sie sich als unlösliches, weißes Pulver ausscheidet. Metazinnsäure. $Sn_5\,O_{10}$.

Die Auflösungen der zinnsauren und der metazinnsauren Salze werden durch Schwefelwasserstoff als gelbes Schwefelzinn ($Sn\,S_2$) gefällt, das sich leicht in Kali, Ammoniak und Schwefelammonium löst. Das Zinnoxydhydrat hat mit dem Thonerdehydrat die Eigenschaft gemein, mit gewissen Farbstoffen unlösliche

Verbindungen einzugehen; die Salze des Zinnoxydes werden deßhalb in der Färberei als Beizmittel benutzt. Das Zinnoxyd macht die Glasflüsse weiß und undurchsichtig, man benutzt daher dasselbe zur Darstellung des Milchglases und des Emails.

Verbindungen des Zinns mit Chlor und Schwefel. Zinnchlorür. Sn Cl.

Das Zinn verbindet sich mit dem Chlor zu Zinnchlorür Sn Cl und zu Zinnchlorid $SnCl_2$. Das Zinnchlorür kommt wasserhaltig unter dem Namen Zinnsalz, salzsaures Zinnoxydul in dem Handel vor. Im wasserfreien Zustande erscheint es als grauweiße Masse, die glasigen Bruch hat und stark glänzt. Krystallisirt stellt es nadelförmige Krystalle oder vierseitige Säulen dar, die drei Aequivalente Wasser enthalten. Bis auf 100° erhitzt verliert es die größte Menge des Krystallwassers, bei noch höherer Temperatur entweicht Salzsäure, und es bleibt eine Verbindung von Zinnoxyd mit Zinnchlorür, ein Oxychlorür zurück. Das Zinnsalz löst sich in einer kleinen Menge Wasser auf; wenn man diese Lösung in eine größere Menge Wasser gießt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein weißer Niederschlag, aus Oxychlorür bestehend, aus. Man erhält das wasserfreie Zinnchlorür durch Erhitzen von metallischem Zinn in Salzsäuregas; das wasserhaltige oder das Zinnsalz durch Auflösen von Zinn in Salzsäure, so daß Zinn im Ueberschusse vorhanden ist, und Abdampfen der Lösung. Man benutzt das Zinnsalz in der Färberei als reducirendes Mittel und als Beize.

Zinnchlorid. $SnCl_2$.

Das Zinnchlorid ist eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruche; an der Luft verbreitet sie weiße Dämpfe, die von der großen Verwandtschaft dieser Verbindung zum Wasser herrühren. Wenn man diese Flüssigkeit mit dem dritten Theile Wasser mischt, so erhält man Zinnchloridhydrat als krystallinische Masse. Die Flüssigkeit siedet bei 120°. Man stellt sie durch Destillation von einem Theil Zinnamalgam mit 3 — 4 Theile Quecksilbersublimat dar; es bleibt Quecksilber in der Retorte zurück, während Zinnchlorid übergeht (2 Hg Cl + Sn Hg =

$SnCl_2 + 2Hg$). Aufgelöst erhält man das Zinnchlorid durch Auflösen von Zinn in Königswasser oder durch Behandeln von einer Auflösung von Zinnsalz mit Chlorgas. Man benutzt das Zinnchlorid in der Färberei ebenfalls als Beizmittel. Früher nannte man diese Flüssigkeit Libav's rauchenden Liquor.

Man kennt unter den Verbindungen des Zinns mit dem Schwefel das Einfach-Schwefelzinn SnS, das Anderthalb-Schwefelzinn Sn_2S_3 und das Zweifach-Schwefelzinn SnS_2. Schwefelzinn.

Das Einfach-Schwefelzinn ist fest und erscheint in metallglänzenden, blaugrauen Schuppen, die minder leicht als das Zinn schmelzen, an der Luft erhitzt zu schwefliger Säure und Zinnoxyd verbrennen und sich in Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu Zinnchlorür lösen. Es löst sich in den höheren Schwefelungsstufen der Alkalien auf. Man stellt diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Zinn dar. Auf nassem Wege erhält man sie als braunen Niederschlag durch Fällen eines Zinnoxydulsalzes mittelst Schwefelwasserstoff. Einfach-Schwefelzinn. SnS.

Das Anderthalb-Schwefelzinn erscheint als graugelbe, metallglänzende Masse, welche durch starkes Erhitzen in Einfach-Schwefelzinn und Schwefel zerlegt wird ($Sn_2S_3 = 2SnS + S$). Mit concentrirter Salzsäure übergossen giebt diese Verbindung Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür und Zweifach-Schwefelzinn, das sich durch seine lebhafte gelbe Farbe zu erkennen giebt ($Sn_2S_3 + ClH = SH + SnCl + SnS_2$). Man erhält diese Schwefelungsstufe durch Erhitzen von Einfach-Schwefelzinn mit $1/3$ Schwefel. Anderthalb-Schwefelzinn. Sn_2S_3.

Das Zweifach-Schwefelzinn ist auch unter dem Namen Musivgold, Juden- oder mosaisches Gold bekannt. Es erscheint in schönen, goldglänzenden Schuppen, die abfärben und sich in die Haut einreiben lassen, wie es bei Talk, Quecksilberoxyd u. s. w. der Fall ist. Bei starkem Erhitzen zerfällt es in Schwefel und Einfach-Schwefelzinn. Es löst sich nur in Königswasser und sie- Zweifach-Schwefelzinn. SnS_2.

bender Schwefelsäure. Es verhält sich gegen Basen als Sulfosäure, die Verbindung desselben mit Schwefelnatrium wird krystallisirt ($2 NaS + SnS_2 + 12 HO$) erhalten. Man stellt das Musivgold dar, indem man ein Amalgam von 12 Th. Zinn mit 6 Th. Quecksilber, mit 7 Th. Schwefel und 6 Th. Salmiak erhitzt, das Gemenge in einen Kolben mit langem Halse bringt und den Kolben im Sandbade erhitzt. Nach mehrstündigem Erhitzen findet man den größten Theil des Musivgoldes auf dem Boden des Kolbens. Der Vorgang bei der Bildung dieser Verbindung ist folgender. Das Quecksilber verbindet sich mit dem Schwefel zu Zweifach-Schwefelquecksilber, das aber gegen 400° von dem Zinn so zersetzt wird, daß sich Zweifach-Schwefelzinn bildet, während Quecksilber sich verflüchtigt. Der Salmiak dient nur dazu, die Umbildung zu erleichtern und durch seine Verflüchtigung die Temperatur zu erniedrigen. Als bräunlich-gelbes Pulver erhält man das Zweifach-Schwefelzinn durch Leiten von Schwefelwasserstoff durch eine Lösung eines Zinnoxydsalzes oder durch Zersetzen des obenerwähnten Sulfosalzes durch Salzsäure.

Von den Legirungen des Zinns wird bei den betreffenden, in die Legirungen eingehenden Metallen die Rede sein.

Reagentien auf Zinn.

Wie sich das Zinn in Lösungen verhält, ist schon bei den Oxydul- und Oxydsalzen angegeben worden. Der durch Schwefelwasserstoff entstehende Niederschlag läßt sich von dem ähnlichen Antimon- und Arsenikniederschlag dadurch unterscheiden, daß derselbe vor dem Löthrohre auf der Kohle mit kohlensaurem Natron und Cyankalium erhitzt, eine geschmolzene Masse giebt, in welcher dehnbare Körnchen von metallischem Zinn enthalten sind. Diese Metallkörnchen lassen sich am besten wahrnehmen, indem man die geschmolzene Masse in einem Mörser mit Wasser fein reibt und dann die Kohle abschlämmt; es bleiben auf dem Boden weiße metallische Blättchen zurück.

Antimon (Sb).

(Aequivalent = 129; spec. Gewicht = 6,8.)

Antimon. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Antimon oder das Spießglanz kommt selten gediegen, am häufigsten mit Schwefel verbunden als Grauspießglanzerz SbS_3; mit Schwefelkupfer als Kupferantimonerz Cu_2S, SbS_3; oxydirt als Weißspießglanzerz SbO_3, als Spießglanzocker SbO_5 und als Rothspießglanzerz SbO_3, $2 SbS_3$ vor. Mit Schwefelsilber findet sich das Schwefelantimon im Sprödglaserz.

Das Antimon ist ein silberweißes Metall von krystallinisch blättriger Structur und starker Neigung zur Krystallisation. Es ist spröde und läßt sich pulvern. Seine Härte ist nicht bedeutend, doch ritzt es Zinn, Silber und Wismuth, Wenn man Antimon zwischen den Fingern reibt, so nehmen dieselben einen unangenehmen Geruch an. Es schmilzt bei + 425° und kann in der Weißglühhitze überdestillirt werden. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Antimonoxyd. Einige Metalloïde, wie das Chlor und der Schwefel verbinden sich mit dem Antimon unter Lichtentwickelung. Schwefelsäure und Salzsäure sind in der Kälte ohne Einwirkung auf Antimon, in der Hitze aber bildet sich durch die Einwirkung der ersteren schwefelsaures Antimonoxyd und schweflige Säure, durch die Einwirkung der zweiten, Antimonchlorid und Wasserstoffgas. Salpetersäure oxydirt das Antimon, die gebildete Oxydationsstufe ist in Salpetersäure unlöslich. Wenn man ein geschmolzenes Antimonkügelchen auf den Boden fallen läßt, so zertheilt sich dasselbe im Augenblicke des Auffallens zu einer Menge kleiner leuchtender Kügelchen, die von einen gemeinsamen Mittelpunkt aus nach allen Richtungen auseinander fahren. Diese Erscheinung beruht auf der Oxydation des Metalles. Der größte Theil des Antimons wird aus dem Grauspießglanzerze ge-

Gewinnung des Antimons.

wonnen. Zu diesem Zwecke wird das Erz aus dem Gesteine, in welchem es vorkommt, ausgeschmolzen (ausgeseigert). Die eine Methode der Darstellung besteht darin, das Grauspießglanzerz zu rösten und das entstandene Oxyd mittelst Kohle und kohlensaurem Natron zu reduciren. Da das Arsenik aber mit dem Antimon isomorph ist, so kann auf diese Weise das Arsenik von dem Antimon nicht getrennt werden. Um es arsenikfrei zu erhalten, nimmt man auf 100 Th. Grauspießglanzerz 10 Th. schwefelsaures Natron, 2 Th. Kohle und 42 Th. Eisenabfälle. Zuerst erhitzt man das Eisen in einem Tiegel bis zum starken Glühen und schüttet dann die übrigen Substanzen darauf. Das metallische Antimon sammelt sich am Boden des Tiegels und wird nach dem Erkalten von den Schwefelmetallen leicht getrennt. Das erhaltene Antimon wird wiederholt mit schwefelsaurem Natron und Kohle, und zuletzt mit kohlensaurem Natron umgeschmolzen, bis eine Probe des Antimons vor dem Löthrohre erhitzt, keinen Arsenikgeruch mehr zeigt.

Anwendung des Antimons.

Das Antimon dient dazu, um den Legirungen mehr Härte und Sprödigkeit zu ertheilen. Die bekannteste antimonhaltige Legirung ist die Schriftgießermasse, die aus einem Theil Antimon und vier Theilen Blei besteht. Außerdem wird das Antimon zur Darstellung verschiedener chemischer und pharmaceutischer Präparate angewendet.

Sauerstoffverbindungen des Antimons.

Das Antimon verbindet sich mit dem Sauerstoff in zwei Verhältnissen, nämlich zu Antimonoxyd $Sb\,O_3$ und zu Antimonsäure $Sb\,O_5$.

Antimonoxyd. $Sb\,O_3$.

Das Antimonoxyd kommt in der Natur als Weißspießglanzerz nur selten vor. Es erscheint als weißes, zuweilen aber auch je nach der Methode der Darstellung als graues Pulver, das geruch- und geschmacklos, krystallisirbar ist und sich verflüchtigen läßt. Die Krystalle, die es beim Verflüchtigen bildet, waren früher unter dem Namen Antimonblumen officinell.

Im geschmolzenen Zustande ist es sehr dünnflüssig und verbreitet an der Luft dicke, weiße Dämpfe, die sich an kalten Körpern in krystallinischer Form absetzen. Bei höherer Temperatur verbrennt das Antimonoxyd zu antimonsaurem Antimonoxyd, das man früher antimonige Säure nannte. Es verhält sich sowohl als Base, als auch als Säure. Man stellt das Antimonoxyd dar durch Erhitzen von metallischem Antimon an der Luft, oder durch Fällen von Antimonchlorür mit kohlensaurem Natron; es fällt Antimonoxyd nieder, Chlornatrium bleibt in Lösung und Kohlensäure entweicht ($Sb\,Cl_3 + 3\,Na\,O, CO_2 = Sb\,O_3 + 3\,Na\,Cl + 3\,CO_2$).

Die Verbindungen des Antimonoxydes mit den Säuren oder die Antimonoxydsalze werden durch Erhitzen an der Luft zerlegt, ihre Lösungen werden mit Wasser zusammengebracht in niederfallende basische und in aufgelöst bleibende saure Salze zersetzt. Schwefelwasserstoff erzeugt in ihren Lösungen einen rothen Niederschlag, aus der dem Oxyde entsprechenden Schwefelungsstufe bestehend. Durch Alkalien wird Antimonoxyd gefällt, das sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löst. Antimonoxydsalze.

Die Antimonsäure kommt in der Natur nur selten vor. Antimonsäure. $Sb\,O_5$. Aehnlich der Zinnsäure kann sie zwei Modificationen bilden; die eine derselben ist die eigentliche Antimonsäure, welche mit Basen Neutralsalze von der Formel $Sb\,O_5 + RO$ giebt; die andere, die Metaantimonsäure, bildet mit Basen zwei Klassen von Salzen, die entweder die Formel $Sb\,O_5, 2\,RO$ oder $Sb\,O_5, RO, HO$ haben.

Die Antimonsäure ist ein gelbes, geschmackloses, nicht krystallisirbares und nicht schmelzbares Pulver, das nicht sublimirt werden kann; in der Hitze zersetzt sie sich in Sauerstoff und antimonsaures Antimonoxyd ($2\,Sb\,O_5 = Sb\,O_3, Sb\,O_5 + 2\,O$). In concentrirter Kalilauge löst sie sich auf. Man stellt die Antimonsäure durch Behandeln von metallischem Antimon mit überschüssiger Salpetersäure, Abdampfen der Masse und vorsichtiges

Erhitzen des Rückstandes dar. Die Antimonsäure bildet mit Kali ein gummiartiges Neutralsalz und ein in Wasser fast unlösliches saures Salz; diese Salze entstehen durch Glühen des Antimons mit Salpeter.

Metaantimonsäure. $Sb_2O_5 + 4HO$.

Die **Metaantimonsäure** entsteht durch Fällung aus dem Antimonsuperchlorid mittelst Wasser; sie stellt ein zartes, weißes Pulver dar, das sich in vielem Wasser löst und Lakmuspapier röthet. Nach **Frémy** unterscheidet sich die Metaantimonsäure von der Antimonsäure dadurch, daß erstere sich mit der Zeit in kaltem Ammoniak löst, während die Antimonsäure in diesem Alkali völlig unlöslich ist. Die Metaantimonsäure löst sich ferner in Säuren schneller als die Antimonsäure; aus ihrer wässrigen Lösung wird die erstere durch Säuren wieder gefällt.

Metaantimonsaures Kali.

Wenn man Antimonsäure mit vielem Kali erhitzt, so bildet sich neutrales metaantimonsaures Kali, das durch Behandeln mit Wasser in saures Salz übergeht, welches die Formel hat $SbO_5, KO, 7HO$. Es ist krystallinisch. Eine Auflösung dieses Salzes wird angewendet, um die Gegenwart des Natron nachzuweisen.

Als Reagens auf Natron.

Antimonsaures Antimonoxyd. $SbO_5 + SbO_3$.

Das **antimonsaure Antimonoxyd** wurde früher für eine besondere Oxydationsstufe des Antimons gehalten und antimonige Säure genannt. Es stellt ein weißes, nicht krystallinisches, unschmelzbares, nicht flüchtiges Pulver vor, das sich in Wasser nicht löst und selbst bei hoher Temperatur an der Luft nicht verändert wird. Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von Antimonoxyd bei Zutritt der Luft, oder der Antimonsäure bei Abschluß der Luft.

Chlorverbindungen des Antimons.

Das Chlor verbindet sich mit dem Antimon zu **Antimonchlorür** SbO_3 und zu **Antimonsuperchlorid** SbO_5.

Antimonchlorid. SbO_3.

Das **Antimonchlorid** oder die **Antimon-** oder **Spießglanzbutter** ist bei gewöhnlicher Temperatur von butterartiger Consistenz, weiß, durchscheinend, im hohen Grade ätzend und kann unzersetzt überdestillirt werden. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit

an. Mit Wasser zusammengebracht, wird das Antimonchlorid zersetzt, der Sauerstoff des Wassers verbindet sich mit einem Theile des Antimons und bildet Antimonoxyd; zu gleicher Zeit verbindet sich der Wasserstoff mit dem Chlor zu Salzsäure, welche einen Theil des entstandenen Antimonoxydes aufgelöst hält; der größte Theil des Antimonoxydes schlägt sich aber nieder und reißt einen Theil Antimonchlorid mit sich fort. Der entstandene Niederschlag ist das sogenannte Algaroth's Pulver oder ein Antimonoxychlorür. Man erhält das Antimonchlorid durch Sublimation eines Gemenges von 1 Th. Antimon mit 3 Th. Quecksilberchlorid; es bildet sich Antimonchlorid und Quecksilberchlorür ($Sb + 6 Hg Cl = Sb Cl_3 + 3 Hg_2 Cl$). Letzteres ist minder flüchtig als das Antimonchlorid und setzt sich an den obern Theil der Retorte fest, während das Antimonchlorid in die Retorte überdestillirt und zu einer butterartigen Masse erstarrt. Man kann es ferner durch Sublimation von einem Theil schwefelsaurem Antimonoxyd mit 2 Th. Kochsalz darstellen ($Sb O_3, 3 SO_3 + 3 Cl Na = Sb Cl_3 + 3 Na O, SO_3$), oder auch im wasserhaltigen Zustande durch Auflösen von Schwefelantimon in Salzsäure. Man wendet das Antimonchlorid in der Chirurgie zum Aetzen und außerdem zum Bronziren des Eisens an.

Antimonsuperchlorid. $Sb Cl_5$.

Diese der Antimonsäure entsprechende Chlorverbindung ist eine gelbliche Flüssigkeit von starkem, unangenehmem Geruch, die an der Luft weiße Dämpfe verbreitet. Mit vielem Wasser zusammengebracht, zersetzt sie sich in Metaantimonsäurehydrat und Salzsäure, die einen kleinen Theil desselben aufgelöst enthält. Man stellt diese Flüssigkeit dar, indem man Antimon in einem Chlorgasstrome erhitzt.

Schwefelverbindungen des Antimons. Antimonsulfuret. $Sb S_3$.

Man unterscheidet ein Antimonsulfuret $Sb S_3$ und ein Antimonsulfid $Sb S_5$. Das Antimonsulfuret oder gewöhnlich Schwefelantimon genannt, kommt in strahligen, grauen, metallglänzenden Stücken als Grauspießglanzerz vor. Diese

Verbindung giebt ein grauschwarzes Pulver. Erhitzt man letzteres und bringt das Pulver in Wasser, so ändert es seine Farbe in roth um und geht in amorphes Antimonsulfuret (Kermes) über. Das amorphe Sulfuret ist von brauner oder braunrother Farbe, dessen Wasser schon beim Erhitzen unter 100° entweicht. Das Hydrat desselben ist dunkel orangefarben. In chemischer Beziehung verhält es sich wie das krystallisirte graue Schwefelantimon.. Man stellt das graue krystallisirte Antimonsulfuret zum medicinischen Gebrauche durch Zusammenschmelzen von arsenikfreiem Antimon mit Schwefel, das rothe durch Fällen der Lösung eines Antimonoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff oder durch Zersetzen der Lösung eines Natriumsulfantimoniites, d. h. einer Verbindung von Schwefelnatrium (NaS) mit Antimonsulfuret (SbS_3) mit Schwefelsäure dar, wo sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung schwefelsaures Natron bildet, während Antimonsulfurethydrat zu Boden fällt ($NaS, SbS_3 + SO_3, HO = SH + NaO, SO_3 + SbS_3$).

Kermes. Das unter dem Namen Kermes bekannte officinelle Präparat ist nicht immer von gleicher Zusammensetzung, meist besteht es aus einem Gemenge von rothem Antimonsulfuret mit Antimonoxyd, das gewöhnlich außerdem auch noch Alkali enthält. Man erhält den Kermes auf nassem Wege, indem man Auflösungen von Alkalien und kohlensauren Alkalien auf feingepulvertes graues Schwefelantimon einwirken läßt ($3KO + SbS_3 = 3KS + SbO_3$); setzt man nun zu dieser Lösung eine Säure, so bildet sich ohne Schwefelwasserstoffentwickelung Kermes, da gerade der Schwefel des Schwefelkaliums hinreicht, um das Oxyd in Sulfuret zu verwandeln ($3KS + SbO_3 = SbS_3 + 3KO$). Auf trocknem Wege stellt man den Kermes durch Zusammenschmelzen von grauem Schwefelantimon mit kohlensaurem Natron ($4SbS_3 + NaO = NaO, SbO_3 + 3NaS, SbS_3$), Eintragen der geschmolzenen Masse in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron

und Filtriren der heißen Flüssigkeit dar. Beim Erkalten scheidet sich der Kermes in braunrothen Flocken ab.

Das Antimonsulfid ist unter dem Namen Goldschwefel officinell; diese Verbindung hat fast alle Eigenschaften mit dem rothen Sulfuret überein, ihre Farbe ist aber mehr orangegelb. Zur Darstellung des Goldschwefels wird das sogenannte Schlippe'sche Salz mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegt. Dieses Salz hat die Zusammensetzung $3\,NaS, SbS_5 + 18\,HO$. Man stellt es dar, indem man schwefelsaures Natron mit Kohle und Schwefelantimon glüht — Antimonsulfid. SbS_5.

$$3\,NaO, SO_3 + 12\,C + SbS_3 = 3\,NaS, SbS_3 + 12\,CO.$$

Die geglühte Masse wird mit Wasser unter Zusatz von Schwefel (2 S) gekocht. Beim Erkalten der Lauge scheidet sich das erwähnte Salz in Krystallen aus. Setzt man zu einer Lösung dieses Salzes z. B. Salzsäure, so entweicht Schwefelwasserstoff, es bildet sich Chlornatrium, das aufgelöst bleibt, und sich ausscheidender Goldschwefel, denn:

$$3\,NaS, SbS_5 + 3\,ClH = 3\,SH + 3\,NaCl + SbS_5.$$

Unter den Verbindungen des Schwefelantimons mit dem Antimonoxyde sind zu erwähnen die Antimonleber (Hepar antimonii), der Spießglanzsafran (Crocus antimonii) und das Spießglanzglas (Vitrum antimonii). — Oxysulfurete des Antimons.

Die Antimonleber ist von leberfarbenem, glasigem Aussehn; ihr Pulver ist schmutzig braun. Man erhält sie durch unvollständiges Rösten des grauen Schwefelantimons und Schmelzen des Products, oder durch Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit Salpeter. Die Antimonleber ist daher je nach der Bereitungsweise ein reines Oxysulfuret oder ein Gemenge von Oxysulfuret mit einem Sulfosalze. Im eigentlichen Sinne des Wortes ist jede Verbindung einer Schwefelungsstufe des Antimons mit einer Schwefelleber, wie z. B. das Schlippe'sche Salz, eine Antimonleber. — Antimonleber.

Spießglanzsafran und Spießglanzglas.

Der Spießglanzsafran kommt in rothen Nadeln krystallisirt als Rothspießglanzerz ($SbO_3 + SbS_3$) vor. Wenn man Antimonsulfuret mit Antimonoxyd zusammenschmilzt, so erhält man eine glasartige Masse, die um so dunkler ist, je mehr sie Antimonsulfuret enthält. Diese Masse nennt man Spießglanzglas. Wenn man dieses Glas mit Weinsäure und Wasser kocht, so bildet sich weinsaures Antimonoxydkali (Brechweinstein), von welchem in dem organischen Theile die Rede sein wird, und es bleibt der Spießglanzsafran als bestimmte Verbindung zurück. Diese drei oben angeführten Präparate werden nur noch in der Thierheilkunde angewendet.

Antimonwasserstoff.

Der Antimonwasserstoff ist nur mit Wasserstoff gemengt bekannt. Er bildet ein farbloses Gas, das dargestellt wird, indem man eine Antimonoxydverbindung mit verdünnter Schwefelsäure und Zink zusammenbringt. Beim Leiten durch ein Glasrohr und Erhitzen des Rohres setzt sich das Antimon als Metallspiegel ab. Beim Entzünden brennt der Antimonwasserstoff und verbrennt zu Antimonoxyd und Wasser; läßt man die Flamme gegen einen Porcellanscherben brennen, so bildet sich ein schwarzer Fleck, der sich von dem ähnlichen Arsenikflecken (siehe die Marsh'sche Arsenikprobe, Seite 154) durch seine Nichtlöslichkeit in unterchlorigsaurem Natron unterscheidet.

Reagentien auf Antimon.

In Lösungen der Sauerstoffverbindungen läßt sich das Antimon durch den characteristischen Schwefelwasserstoffniederschlag nachweisen. Concentrirte Lösungen der Oxydsalze zersetzen sich mit Wasser zusammengebracht in basische und saure Salze, sie haben diese Eigenschaft mit den Wismuthoxydsalzen gemein, der Antimonniederschlag unterscheidet sich aber von dem Wismuthniederschlag durch seine Löslichkeit in Weinsäure. In Legirungen erkennt man das Antimon daran, daß es von Salpetersäure nur oxydirt, nicht gelöst wird; von dem sich gleichverhaltenden Zinn kann es gleichfalls durch das Verhalten des Antimonoxydes gegen

Weinsäure unterschieden werden. Vor dem Löthrohr läßt sich das Antimon auf der Kohle durch den weißen, krystallinischen, flüchtigen Beschlag erkennen.

Uran (U).

(Aequivalent = 60; spec. Gew. ?)

Das Uran kommt in der Natur ziemlich selten vor; oxydirt findet es sich im Uranocker und in der Pechblende, mit phosphorsaurem Kalk verbunden im Uranit, mit phosphorsaurem Kupferoxyd im Uranglimmer und als schwefelsaures Uranoxyd im Johannit. Man kennt das Uran als schwarzes Pulver, das sehr brennbar ist, das Wasser nicht zersetzt und sich in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwickelung löst. Man stellt das Uran durch Zersetzen des Uranchlorürs mit Kalium dar; es bildet sich Chorkalium und Uran; das erstere wird durch Wasser ausgezogen und das überschüssig zugesetzte Kalium durch Erhitzen entfernt. Das Wichtigste über das Uran.

Das Uran verbindet sich mit dem Sauerstoff zu schwarzem Uranoxydul UO und zu ziegelrothem Uranoxyd U_2O_3. Das Uranoxydul wird in der Porcellanmalerei zur Erzeugung einer schönen schwarzen Farbe benutzt, es wird zu diesem Zweck das Oxyd auf das Geschirr aufgetragen, das sich in der Glühhitze zu Oxydul reducirt. Das Uranoxyd verbindet sich mit Säuren und Basen; mit letzterer bildet es die uransauren Salze oder die Uranate. Die Verbindung des Oxyduls mit dem Oxyde kommt in der Natur als Uranpecherz oder Pechblende vor. Künstlich dargestellt, d. h. durch Glühen des Oxydes erhalten, erscheint das Uranoxyd-oxydul als dunkelgrünes Pulver.

Die Uranoxydsalze sind schön gelb gefärbt, in krystallisirten Zustande schillern sie etwas ins Grünliche. Ihre Lösungen werden durch Kali und Ammoniak meistens gelb gefärbt, der Niederschlag besteht aus Uranoxyd und dem angewendeten Fällungs-

mittel, z. B. aus Uranoxydkali. Kohlensaure Alkalien bewirken denselben Niederschlag, der sich aber im Ueberschusse des Fällungsmittels mit gelber Farbe löst. Die Lösungen der Uranoxydsalze werden durch Schwefelwasserstoff grün gefärbt, indem sich Uranoxydul bildet, aber nicht gefällt; Schwefelammonium erzeugt einen schwarzbraunen Niederschlag. Die Phosphorsalzperle wird durch Uranoxyd vor dem Löthrohre in der äußern Flamme gelb gefärbt, die Färbung wird aber während des Abkühlens gelbgrün; in der inneren Flamme ist die Färbung schön grün, die bei dem Abkühlen nicht verschwindet.

Fünfte Gruppe.

Kupfer (Cu).

(Aequivalent = 31,8; spec. Gewicht = 8,9.)

Kupfer. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das **Kupfer** ist ein seit den ältesten Zeiten bekanntes Metall. Die Griechen bezogen das Kupfer hauptsächlich von der Insel Cypern, weshalb es auch **Cyprium** und später **Cuprum** genannt wurde. Das meiste Kupfer, das gewonnen wird, kommt in der Natur mit Schwefel verbunden vor; das wichtigste Mineral ist der **Kupferkies** $CuS + FeS$, dann folgt der **Kupferglanz** Cu_2S, der **Kupferindigo** CuS; oxydirt findet sich das Kupfer im **Rothkupfererz** Cu_2O und als **Kupferschwärze** CuO; außerdem kommt auch das Kupfer gediegen vor.

Das **Kupfer** ist von eigenthümlich braunrother Farbe, starkem Metallglanz, eigenthümlich unangenehmem Geschmack und wenn es gerieben wird, auch von unangenehmem Geruche. Es ist so hart, daß es vom Messer nur wenig angegriffen wird. Nächst dem Eisen und Platin besitzt das Kupfer die größte Elasticität und Zähigkeit. Es ist klingend, läßt sich zu dünnen Blättern ausschlagen und zu sehr dünnem Draht ausziehen. Es ist ein guter Leiter der Wärme und Electricität. In der Hitze schmilzt es ungefähr bei 1100° und wird nur bei sehr hoher Temperatur

verflüchtigt. Durch Schmelzen kann das Kupfer in Würfeln, auf galvanischem Wege in Octaëdern krystallisirt erhalten werden. Das Wasser zersetzt das Kupfer erst in der Weißglühhitze. An trockner Luft bleibt es unverändert, in feuchter Luft aber überzieht sich das Kupfer bald mit einer Haut von basisch kohlensaurem Kupferoxyd (Grünspan). Mit Schwefel, Phosphor, Chlor u. s. w. verbindet sich das Kupfer unter Lichtentwickelung. Mit andern Metallen vereinigt es sich zu den verschiedenartigsten Legirungen, von denen einige zu den wichtigsten Legirungen überhaupt gehören.

Gewinnung des Kupfers durch den Hüttenproceß.

Die Gewinnung des Kupfers aus den Kupfererzen geht auf folgende Weise vor sich. Die Kupfererze, meistens Kupferkiese werden durch den sogenannten Kupferscheidungsproceß aufgearbeitet, der auf der öfters wiederholten Röstung und Ausschmelzung der Erze mit Kohle und schmelzbaren Zuschlägen, darnach auf einem Oxydations- und Reductionsprocesse beruht. Alle übrigen Beimischungen oxydiren sich nämlich bei jeder Röstung leichter als das Kupfer und eben so wird bei jeder Schmelzung mit Kohle eine größere Menge vom Kupfer als von den übrigen Metallen reducirt; es wird deßhalb nach einiger Zeit eine gewisse Menge Kupfer frei gemacht. Dieses freie Kupfer ist mit Schwefelkupfer, etwas Schwefeleisen und einigen andern Metallen gemischt und heißt Rohstein. Der Rohstein wird dann von Neuem geröstet und geschmolzen, bis die meisten fremdartigen Substanzen verschlackt und zwei besondere Substanzen entstanden sind, von denen die eine den Namen Spurstein oder Concentrationsstein führt und nur wenig veränderter Rohstein ist; die andere Substanz besteht zum größten Theil aus Kupfer und enthält nur noch wenig Beimengungen; sie wird Schwarzkupfer genannt. Das Schwarzkupfer wird auf einem Heerde unter Kohle und unter Zutritt von, durch ein Gebläse herbeigeführter, Luft so lange erhitzt, bis das Eisen mit dem Schwefel verschlackt ist (Gahrproceß); nachdem dies geschehen, wird auf die

Oberfläche des Metalles Wasser gespritzt, wodurch die Oberfläche des Kupfers zu Metallscheiben, sogenannten Rosetten erhärtet, die mit Zangen abgenommen und unter dem Namen Rosettenkupfer in den Handel kommen.

Gewinnung des Kupfers durch Cementation.

In der Natur hat sich oft durch Verwittern des Schwefelkupfers Kupfervitriol (schwefelsaures Kupferoxyd) erzeugt, das sich in den Kupfergruben als Cementwasser findet. Legt man in dieses Cementwasser, altes metallisches Eisen ein, so wird das Kupfer metallisch ausgeschieden und ein Aequivalent Eisen dafür aufgelöst ($CuO, SO_3 + Fe = FeO, SO_3 + Cu$; 28 Th. Eisen können 31,8 Th. Kupfer aus der Lösung fällen). Die Ausscheidung des Kupfers geht hierbei so regelmäßig vor sich, daß das abgeschiedene Kupfer, das Cementkupfer, genau die Gestalt des eingelegten Eisens zeigt; man glaubte deshalb früher, daß das Eisen in Kupfer umgewandelt werde. Das so erhaltene Kupfer wird wie das Schwarzkupfer durch den Gahrproceß gereinigt.

Auf galvanischem Wege.

Das reinste Kupfer erhält man durch Fällen des Kupfers aus einer Kupferoxydlösung auf galvanischem Wege. Das hierbei beobachtete Verfahren ist schon bei Gelegenheit der Galvanoplastik (Einleitung S. 14) angegeben worden.

Anwendung des Kupfers.

Seiner Zähigkeit und Festigkeit wegen wendet man das Kupfer zu Münzen, Kesseln, Pfannen, sowie überhaupt zu Hohlgefäßen aller Art, zu galvanoplastischen Abdrücken, und zur Darstellung vieler Kupferpräparate an.

Oxydationsstufen des Kupfers.

Man kennt vier Sauerstoffverbindungen des Kupfers, diese sind das Kupferoxydul Cu_2O, das Kupferoxyd CuO, das Kupfersuperoxyd CuO_2 und die Kupfersäure.

Kupferoxydul. Cu_2O.

Das Kupferoxydul findet sich in der Natur als Rothkupfererz in regelmäßigen Octaëdern, Würfeln u. s. w., oder haarförmig als Kupferblüthe von lebhaft cochenillrother Farbe, die meist ins Bleigraue übergeht. Künstlich dargestellt erscheint es als rothes Pulver von 5,06 spec. Gewichte, das in der Roth-

glühhitze schmilzt und an der Luft unveränderlich ist. Mit dem Wasser verbindet sich das Kupferoxydul zu einem orangefarbenen Hydrat, das sich an der Luft leicht höher oxydirt. Durch verdünnte Säuren wird das Kupferoxydul in Kupferoxyd und metallisches Kupfer zersetzt ($CuO = CuO + Cu$). Als Hydrat verbindet es sich mit den Säuren ohne Zersetzung zu den Kupferoxydulsalzen; nach Frémy's Untersuchungen ist es allein das Wasser, welches dem Kupferoxydul den Character einer Base ertheilt. Das Kupferoxydul ist in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, die sich an der Luft sogleich blau färbt. — Man erhält das Kupferoxydul, indem man Kupferblech mit Kupferoxyd geschichtet, glüht, oder, indem man schwefelsaures Kupferoxyd, kohlensaures Natron und Kupferfeile zusammenglüht, und die Masse mit Wasser auszieht. Das Kupferoxyd verliert hierbei die Hälfte des Sauerstoffs und wird dadurch zu Kupferoxydul, der freigewordene Sauerstoff oxydirt das vorhandene metallische Kupfer zu Oxydul; die Schwefelsäure treibt die Kohlensäure des Natrons aus und verbindet sich mit letzterem zu schwefelsaurem Natron.

$$2\,CuO,SO_3 + 2\,NaO,CO_2 + 2\,Cu = 2\,Cu_2O + 2\,NaO,SO_3 + 2\,CO_2.$$

Als Hydrat erhält man das Kupferoxydul durch Reduction aus dem Kupferoxyd. Zu diesem Zwecke setzt man zu einer Lösung von Kupfervitriol etwas Kali und eine geringe Menge Krümelzucker (Traubenzucker), und erhitzt die Flüssigkeit. Das Kupferoxydulhydrat scheidet sich als rothgelber Niederschlag aus. Indem das Kupferoxyd einen Theil seines Sauerstoffs verliert, wird dasselbe zu Kupferoxydul; der Sauerstoff oxydirt hierbei den Krümelzucker zu Ameisensäure, die mit einem Theil des Kalis verbunden, in der Flüssigkeit bleibt.

Anwendung des Kupferoxyduls.

Wie wir später in dem zweiten Theile, der von dem organischen Verbindungen handelt, sehen werden, giebt uns das Verhalten des Krümelzuckers gegen Kupferoxydlösungen ein sehr gutes

Mittel an die Hand, um durch dasselbe Krümelzucker von Rohrzucker zu unterscheiden. Man wendet das Kupferoxydul zuweilen an, um die Oberfläche kupferner Gefäße und sonstiger Geräthe damit zu überziehen (Bronziren), zu diesem Zwecke wird die zu bronzirende Fläche mit einem Gemenge von Eisenoxyd und Wasser überstrichen und dann erhitzt. Während des Erhitzens giebt das Eisenoxyd einen Theil seines Sauerstoffs an das Kupfer ab und oxydirt dasselbe zu Oxydul, das fest an der Oberfläche des Kupfers haftet; das entstandene Eisenoxyd-oxydul wird darauf mit Wasser abgespült. Das Kupferoxydul giebt den Glasflüssen eine intensiv rothe Färbung, man benutzt daher dasselbe zum Färben des Glases und wendet das damit gefärbte Glas als Ueberfangglas an.

Kupferoxyd. CuO.

Das Kupferoxyd kommt in der Natur als Kupferschwärze, meist als Anflug auf Kupferkiesen vor. Das Kupferoxyd erscheint als geruch- und geschmackloses schwarzes Pulver; es ist in starker Hitze schmelzbar, verliert aber hierbei einen geringern Theil Sauerstoff; die erkaltete Masse zeigt krystallinischen Bruch und ein spec. Gewicht von 6,09—6,40. Mit dem Wasser bildet es ein bläulich grünes Hydrat, das aber schon von der Siedehitze des Wassers sein Hydratwasser verliert, in wasserfreies Oxyd übergeht und dadurch schwarz wird. Man stellt das Kupferoxyd dar durch Glühen des salpetersauren oder kohlensauren Kupferoxydes, oder durch Fällen eines Kupferoxydsalz mittels Kali in der Siedehitze, und Auswaschen und Trocknen des Niederschlages. — Das Kupferoxyd ist eine starke Base und bildet mit Säuren die Kupferoxydsalze (s. weiter unten). Von Kohle, Wasserstoff wird es in der Hitze zu metallischem Kupfer, als Hydrat von gewissen organischen Substanzen zu Kupferoxydul reducirt. Als Hydrat löst sich das Kupferoxyd in Ammoniak mit schön lasurblauer Farbe auf.

Anwendung des Kupferoxyds.

Das Kupferoxyd wird in der Glas- und Porcellanmalerei und in der Glasfabrikation zur Erzeugung einer grünen Farbe

angewendet. Das Oxydhydrat wird, wiewohl selten, als blaue Malerfarbe benutzt. — Wegen der Leichtigkeit, mit welcher das Kupferoxyd seinen Sauerstoff an organische Substanzen abgiebt, ist dasselbe auf trocknem Wege ein wichtiges Hülfsmittel bei der Analyse organischer Substanzen.

Das Kupfersuperoxyd ist ein dunkelgelb braunes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich beim Erwärmen oder beim Behandeln mit einer Säure in Oxyd und Sauerstoff zersetzt. Es entsteht, wenn frischgefälltes Kupferoxydhydrat mit sehr verdünntem Wasserstoffsuperoxyd digerirt wird. Kupfersuperoxyd. CuO_2.

Die Kupfersäure ist isolirt noch nicht dargestellt worden. Man erhält das Kalksalz dieser Säure als grünlichen Niederschlag, der allmählig eine carmoisinrothe Farbe annimmt, wenn man Chlorkalk mit Wasser anrührt und salpetersaures Kupferoxyd zusetzt. Kupfersäure.

Verbindungen des Kupfers mit andern Nichtmetallen.

Das Kupfer verbindet sich mit dem Schwefel zu Kupfersulfuret Cu_2S und zu Kupfersulfid CuS; mit dem Chlor zu Kupferchlorür Cu_2Cl und zu Kupferchlorid $CuCl$. Verbindungen des Kupfers mit Schwefel und Chlor.

Das Halb-Schwefelkupfer oder das Kupfersulfuret kommt in der Natur in sechsseitigen Säulen krystallisirt in Kupferglanz, in Verbindung mit Schwefeleisen in dem Buntkupfererz und Kupferkies vor. Wenn die Kupferkiese Silber enthalten, so nennt man dieselben Fahlerze. Das Kupfersulfuret ist von bleigrauer oder schwarzgrauer Farbe, schmilzt leichter als Kupfer und verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht; die geringste Erwärmung ist aber hinreichend, es in basisch schwefelsaures Kupferoxyd umzuwandeln ($Cu_2S + 5O = SO_3 + 2CuO$). Auf künstlichem Wege erhält man das Kupfersulfuret durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kupfer. Das künstlich erhaltene Sulfuret dient zur Darstellung des Kupfervitriols. Halb-Schwefelkupfer. Cu_2S.

Einfach-Schwefelkupfer. CuS.

Das Einfach-Schwefelkupfer oder das Kupfersulfid kommt in der Natur nur sehr selten als Kupferindig vor. Künstlich dargestellt erscheint das Kupfersulfid als braunschwarzes Pulver, das beim Erhitzen Schwefel abgiebt, während das Sulfuret zurückbleibt. Man erhält es durch Fällen eines Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff, oder indem man Kupfer mit Schwefelleber zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht, in diesem Falle bleibt das Sulfid in kleinen, bläulichen Krystallen zurück.

Kupferchlorür. Cu_2Cl.

Das Kupferchlorür bildet Tetraëder oder ein krystallinisches Pulver, das sich schwer in Wasser, leicht in Salzsäure löst. Es ist farblos und nicht flüchtig; an der Luft verwandelt es sich sehr bald in Kupferchlorid und Kupferoxydhydrat ($Cu_2Cl + HO + O = CuCl + CuO, HO$). Man erhält es durch Reduction des Kupferchlorids mittelst Kupfer oder durch Destillation von Quecksilbersublimat mit Kupfer, es sublimirt Calomel (Quecksilberchlorür), während Kupferchlorür zurückbleibt ($2\,Cu + 2\,HgCl = Cu_2Cl + Hg_2Cl$).

Kupferchlorid. $CuCl$.

Das Kupferchlorid krystallisirt mit zwei Aequiv. Wasser in schönen, grünen Krystallen, die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und wasserfreies Chlorid zurücklassen; bei höherer Temperatur zersetzt sich das letztere in Kupferchlorür und in Chlor. Das Kupferchlorid löst sich leicht in Wasser und in Alkohol; die alkoholische Lösung brennt mit grüner Flamme. Man erhält das Kupferchlorid durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure.

Kupferoxydsalze.

Die Kupferoxydsalze sind im krystallisirten Zustande blau oder grün, im wasserfreien weiß. Die Lösungen der Salze werden durch überschüssiges Kali oder Natron blau, von Blutlaugensalz braunroth, von Schwefelwasserstoff braunschwarz gefällt. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak lösen den anfänglich entstehenden blauen Niederschlag zu einer tiefblauen Flüssigkeit auf; aus den Lösungen der Kupferoxydsalze wird das Kupfer durch ein

hineingebrachtes Eisen- oder Zinkblech metallisch niedergeschlagen. Die wichtigsten Kupferoxydsalze sind: das schwefelsaure Kupferoxyd, das kohlensaure Kupferoxyd und das arsenigsaure Kupferoxyd.

Das schwefelsaure Kupferoxyd oder der Kupfervitriol (blauer oder cyprischer Vitriol) findet sich als Ueberzug, oder in derben, nierenförmigen Massen, oder aufgelöst im Cementwasser. Der Kupfervitriol krystallisirt in großen rhomboïdischen Säulen, welche eine Dichte von 2,1943 besitzen, säuerlich, metallisch zusammenziehend schmecken, Lakmus röthen, sich in 2 Th. heißem und 4 Th. kaltem Wasser, nicht aber in Alkohol lösen und an der Luft oberflächlich verwittern. Bei 100° verliert der Kupfervitriol 4 Aequiv. von seinem Krystallwasser, das fünfte Aequiv. erst bei 200°; in starker Glühhitze entweichen schweflige Säure und Sauerstoff, und es bleibt Kupferoxyd zurück. Das krystallisirte schwefelsaure Kupferoxyd besteht in 100 Theilen aus 32,14 Schwefelsäure, 31,79 Kupferoxyd und 36,07 Wasser. — Man erhält den Kupfervitriol 1) durch Abdampfen und Krystallisirenlassen des natürlich vorkommenden Cementwassers; 2) aus dem Kupfersulfuret; zu dem Zwecke wird dasselbe in einem Flammenofen geröstet, dadurch wird es zu schwefelsaurem Kupferoxyd und zu Kupferoxyd oxydirt; ($Cu_2S + 5\,O = CuO, SO_3 + CuO$) die geröstete Masse wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt und abgedampft; 3) durch Verwittern und Auslaugen der Schwefelkiese; 4) durch Behandeln von metallischem Kupfer mit concentrirter Schwefelsäure, behufs der Darstellung von schwefliger Säure ($Cu + 2\,SO_3 = CuO, SO_3 + SO_2$), 5) als Nebenproduct bei der Affinirmethode, oder bei der Scheidung des Silbers vom Golde; bei dieser Methode wird das goldhaltige Silber mit Schwefelsäure behandelt, wodurch schwefelsaures Silberoxyd gebildet wird, während das Gold ungelöst zurückbleibt. Die Lösung des schwefelsauren Silberoxydes wird mit metallischem Kupfer zu-

Schwefelsaures Kupferoxyd. $CuO, SO_3 + 5\,HO$.

sammengebracht; es löst sich von letzterem ein Aequivalent in der Schwefelsäure auf, während das Silber metallisch gefällt wird ($AgO,SO_3 + Cu = CuO,SO_3 + Ag$). — Man benutzt den Kupfervitriol in der Färberei und zur Darstellung vieler Anstreichefarben, zum Einweichen des Getreides vor dem Säen, und als Arzneimittel.

Doppelvitriol.

Unter Doppelvitriol oder gemischtem Vitriol versteht man einen aus schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul bestehenden, zusammenkrystallisirten Vitriol. Der Salzburger (Doppel-Adler) enthält 76 p. Ct., der Admonter 83 p. Ct. und der Doppel-Admonter 80 p. Ct. schwefelsaures Eisenoxydul. Zuweilen findet sich in diesem Salze auch noch schwefelsaures Zinkoxyd.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. $CuO, SO_3 + CuO, NH_4O$.

Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak krystallisirt in tief lasurblauen vierseitigen Säulen, die metallisch und stechend schmecken, sich leicht in Wasser lösen, sich an der Luft allmählig zersetzen, indem Ammoniakgas entweicht und kohlensaures Kupferoxyd zurückbleibt. Man erhält dieses Doppelsalz, indem man Kupfervitriol mit starkem Ammoniak behandelt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder aufgelöst hat, und indem man auf die erhaltene dunkelblaue Flüssigkeit Alkohol gießt, so daß der letztere über der Flüssigkeit stehen bleibt. In dem Maße, als der Alkohol der Flüssigkeit Wasser entzieht, scheiden sich Krystalle aus. Dieses Salz wird in der Medicin, in der Färberei und als Reagens auf arsenige Säure angewendet.

Kohlensaures Kupferoxyd.

Das kohlensaure Kupferoxyd $CuO, CO_2 + CuO, HO$ kommt in der Natur als Malachit vor. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man Kupfervitriollösung mit kohlensaurem Natron fällt, der entstehende Niederschlag ist von grüner Farbe und wird als Malerfarbe unter dem Namen Mineralgrün benutzt. Ein anderes kohlensaures Kupferoxydsalz findet sich in der Natur als Kupferlasur $2 (CuO, CO_2) + CuO, HO$, das als eine Verbindung von 2 Aequivalenten neutralem kohlensaurem Kupfer-

oxyd mit einem Aequiv. Kupferoxydhydrat betrachtet werden kann. Das feingepulverte Kupferlasur wird unter dem Namen Bergblau als Farbe benutzt.

Das arsenigsaure Kupferoxyd oder das Scheel'sche Grün ist die bekannte schön grasgrüne Malerfarbe, die in Wasser unlöslich, in Ammoniak aber löslich ist. Man erhält diese Verbindung durch Fällen von arsenigsaurem Kali (das man durch Auflösen von Pottasche und arseniger Säure in Wasser erhalten hat) mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Arsenigsaures Kupferoxyd.

Reines Kupfer kann zum Guß nicht angewendet werden, weil das gegossene Kupfer stets Höhlungen enthält; man benutzt deßhalb zum Gusse Legirungen des Kupfers mit Zink und mit Zinn. Die wichtigsten dieser Legirungen sind das Messing, das Kanonenmetall außerdem das Weißkupfer und das Neusilber, das schon Seite 278 abgehandelt worden ist. Kupfer-Legirungen.

Das gewöhnliche Messing besteht aus 71,5 Th. Kupfer und 28,5 Th. Zink; das rothe Messing oder Tomback aus 84,5 Th. Kupfer und 15,5 Th. Zink. Sehr dünn ausgeschlagenes Messing führt den Namen Rauschgold; zu höchst dünnen Blättchen ausgeschlagenes Tomback bildet das unächte Blattgold. Man stellt das Messing entweder durch Cementiren von Kupfer mit Galmey mit Kohle, oder durch directes Zusammenschmelzen von Kupfer mit Zink dar. Oft überzieht man auch nur das Kupfer auf der Oberfläche mit einer Schicht von Messing, indem man geschmiedete Kupferstäbe glühend Zinkdämpfen aussetzt. Die Bronze besteht aus Kupfer, Zinn, Zink, mit einem Zusatze von Blei in veränderlichen Verhältnissen. Messing.

Das Kanonenmetall ist eine Legirung von Kupfer und Zinn mit 9—10 p. Ct. Zinn; das Glockenmetall enthält ungefähr 20—25 p. Ct. Zinn. Eine Verbindung des Arseniks mit dem Kupfer ist unter dem Namen Weißkupfer oder Argent haché bekannt; diese Verbindung ist weiß und wird zu Zier- Kanonenmetall u. s. w.

rathen, aber nie zu Gefäßen angewendet. Man stellt sie durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Arsenik unter einer Decke von Kochsalz dar.

Reagentien auf Kupfer.

Das **Kupfer** läßt sich in Lösungen schon durch die blaue oder grüne Färbung vermuthen; Blutlaugensalz und das Verhalten gegen Ammoniak und Schwefelwasserstoffgas können die Gegenwart des Kupfers bestätigen. Vor dem Löthrohr läßt sich das Kupfer dadurch nachweisen, daß die Phosphorsalzperle durch dasselbe in der äußern Flamme grün (wie durch Chrom) gefärbt wird; diese Färbung geht aber in der innern Flamme und noch schneller durch Zusatz von etwas metallischem Zinn in eine ziegelrothe, trübe über. Mit kohlensaurem Natron auf der Kohle zusammengeschmolzen und in einem Mörser abgeschlämmt, giebt sich die geringste Spur von Kupfer durch zurückbleibende, rothe Metallflitterchen zu erkennen.

Blei (Pb).

(Aequivalent = 103,8; spec. Gewicht = 11,445).

Blei. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das **Blei** ist ein seit den ältesten Zeiten bekanntes Metall. Es findet sich in der Natur nur sehr selten gediegen, häufig aber an Schwefel gebunden als **Bleiglanz**. Außerdem kommt es vor als **Weißbleierz** (kohlensaures Bleioxyd), als **Grünbleierz** (phosphorsaures Bleioxyd), **Gelbbleierz** (molybdänsaures Bleioxyd) und **Rothbleierz** (chromsaures Bleioxyd). Im reinen Zustande ist das Blei sehr weich, es läßt sich mit dem Messer schneiden, mit dem Nagel ritzen und färbt ab. Es ist von bläulichgrauer Farbe, starkem Metallglanz und läßt sich zu sehr dünnen Blättern auswalzen. Seine Zähigkeit ist aber geringer, als die der andern dehnbaren Metalle; ein Draht von 0,1 Dicke zerreißt schon bei 30 Pfund Belastung. Es schmilzt gegen 320°

und verdampft bei sehr hoher Temperatur. An der Luft wird seine Oberfläche matt und mit der Zeit überzieht es sich mit einer dünnen Schicht von kohlensaurem Bleioxyd. Bei erhöhter Temperatur oxydirt sich das Blei sehr schnell. Mehrere Nichtmetalle, wie der Schwefel, Phosphor, das Chlor und das Arsenik können sich direct mit dem Blei verbinden. Salpetersäure löst das Blei auf, von Salzsäure wird es nur durch längere Zeit fortgesetztes Sieden angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure greift das Blei nicht an.

Man gewinnt das Blei gewöhnlich aus dem Bleiglanz. Gewinnung des Bleies. Von dem fremden Gestein, welches den Bleiglanz fast immer begleitet, scheidet man den Bleiglanz durch Ausschmelzen (Aussaigern); der Bleiglanz wird dann mit Holz durchschichtet und geröstet; bei dieser Gelegenheit wird ein geringer Theil des Bleies reducirt (Jungfernblei). Das zurückbleibende geröstete Erz besteht wesentlich aus Bleioxyd, schwefelsaurem Bleioxyd und nicht verbranntem Schwefelblei. Dieses Erz wird mit Kohle, oder auch mit Zusatz von Kalk in einem Flammenofen ausgeschmolzen und das reducirte Blei, das ausfließt, gesammelt (Werkblei). Ein großer Theil des jährlich gewonnenen Bleies wird gewissermaßen als nutzbares Nebenproduct aus den Bleierzen gewonnen, wenn dieselben Silber und Gold enthalten. Von dieser Methode der Gewinnung wird bei der Ausscheidung des Silbers die Rede sein. Das Blei, welches man durch Reduction der bei diesem Proceß sich abscheidenden Bleiglätte erhält, führt den Namen Frischblei, es enthält gewöhnlich Kupfer und einige andere Metalle, und ist härter, als das reine Blei; es wird deßhalb auch Hartblei genannt. Chemisch reines Blei erhält man durch Glühen von salpetersaurem Bleioxyd und Reduciren des zurückbleibenden Bleioxydes mittelst Kohle, oder durch Reduction des schwefelsauren Bleioxydes, mittelst Kohle und kohlensaurem Natron oder Kali.

Anwendung des Bleies.

Seiner Weichheit wegen findet das Blei häufig zu Röhren, Platten und Bleiblättern (Bleifolie), seiner Unlöslichkeit in Säuren wegen zu Pfannen und Kammern zur Schwefelsäure- und Alaunfabrikation, sowie ferner zur Fabrikation von Kugeln und Schrot und zur Ausscheidung von Gold und Silber, Anwendung. Die letztere Anwendung gründet sich auf das Vermögen des geschmolzenen Bleis, die genannten Metalle aufzulösen und den Erzen zu entziehen (Scheidung in die Quart).

Sauerstoffverbindungen des Bleies.

Das Blei verbindet sich mit dem Sauerstoff in vier Verhältnissen; die Verbindungen sind das Bleisuboxyd Pb_2O, das Bleioxyd PbO, das Bleisesquioxyd Pb_2O_3 und das Bleisuperoxyd PbO_2. Außer diesen Verbindungen existirt eine Verbindung des Oxydes mit dem Superoxyde, die Mennige Pb_3O_4 oder $2PbO + PbO_2$.

Bleisuboxyd. Pb_2O.

Das Bleisuboxyd ist ein schwarzes Pulver, das durch Säuren in Bleioxyd und Metall zerlegt wird. Man erhält es durch Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd als Rückstand, während Kohlensäure und Kohlenoxydgas entweichen, denn

$$2(PbO, C_2O_3) = Pb_2O + (3CO_2 + CO).$$

Außerdem bildet es sich auf der Oberfläche des Bleies, besonders im geschmolzenen Zustande, an der atmosphärischen Luft.

Bleioxyd. PbO.

Das Bleioxyd ist im reinen Zustande ein gelbes Pulver (Massicot); wenn es geschmolzen worden ist, erscheint es als eine röthlich gelbe, aus krystallinischen Schuppen bestehende Masse, die unter dem Namen Bleiglätte (Lithargyrum) bekannt ist. Bei höherer Temperatur schmilzt es zu einem gelben, durchsichtigen Glase, dem Bleiglase. An der Luft absorbirt es Kohlensäure. Bei erhöhter Temperatur nimmt es auch Sauerstoff auf und verwandelt sich in Mennige. Es kann sich mit dem Wasser zu Bleioxydhydrat PbO, HO verbinden. Durch Kohle und Wasserstoff wird es leicht reducirt. Das Bleioxyd verbindet sich in der Glühhitze mit den Alkalien, als Hydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur; es

nimmt in diesen Verbindungen die Stelle einer Säure ein. In den Säuren löst es sich leicht und bildet mit ihnen die Bleioxydsalze. Die im Handel vorkommende Bleiglätte heißt auch Gold- oder Silberglätte, je nachdem ihr eine größere oder geringere Menge Mennige beigemengt ist. Schmilzt man Bleiglätte in irdenen Tiegeln, so werden dieselben durchlöchert, weil sich das Bleioxyd mit der Kieselerde verbindet. — Man erhält das Bleioxyd als Massicot durch Glühen des salpetersauren Bleioxydes oder im Kleinen durch Glühen des oxalsauren Bleioxydes. Die Bleiglätte gewinnt man als Nebenproduct bei dem Abtreiben des Silbers und Goldes. Durch Vermischen einer siedenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer gleichfalls siedenden Kalilösung erhält man das Bleioxyd in gelben Blättchen. Das Bleioxydhydrat stellt man durch Fällen einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit überschüssigem Ammoniak, oder durch Fällen eines Bleioxydsalzes mit so viel Kali, daß ein Theil des gefällten Bleioxydes sich wieder löst, dar; dieses Hydrat hat die Zusammensetzung $3 PbO + HO$.

Das Bleioxyd wird zur Darstellung von Firnissen und Pflastern, zur Mennigefabrikation, zur Darstellung vieler Bleipräparate und endlich zur Erzeugung einer Töpferglasur angewendet. Anwendung des Bleioxydes.

Das Bleisesquioxyd ist ein röthlich gelbes Pulver, das man durch Vermischen einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd und überschüssigem Kali mit unterchlorigsaurem Natron in der Kälte darstellt. Salzsäure löst es unverändert, durch Alkalien wird es aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Durch die meisten übrigen Säuren wird es in Oxyd und Superoxyd ($PbO + PbO_2 = Pb_2O_3$) zerlegt. Mit zweifach schwefelsaurem Kali soll dieses Sesquioxyd eine alaunähnliche Verbindung geben. Bleisesquioxyd. Pb_2O_3.

Das Bleisuperoxyd ist von dunkelbrauner Farbe, pulverförmig, geht beim Erhitzen an der Luft leicht in Mennige, bei Bleisuperoxyd. PbO_2.

starkem Erhitzen in Bleiglätte über. In Wasser ist es unlöslich. Mit Schwefel in einem Mörser zusammengerieben, entzündet es sich und verbrennt zu schwefliger Säure und zu Schwefelblei ($PbO_2 + 2S = PbS + SO_2$). Es absorbirt schweflige Säure, indem sich schwefelsaures Bleioxyd bildet ($PO_2 + SO_2 = PbO, SO_3$). Mit Salzsäure übergossen, bildet es unter Entwickelung von Chlor, Chlorblei und Wasser ($PbO_2 + 2ClH = PbCl + Cl + 2HO$). Wenn man Bleisuperoxyd mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, so bilden sich Bleioxyd, salpetersaures Ammoniak und Wasser ($8PbO_2 + 2NH_4O = 8PbO + NH_4O, NO_5 + 4HO$). — Man stellt das Bleisuperoxyd durch Digestion von Mennige mit verdünnter Salpetersäure dar, es löst sich salpetersaures Bleioxyd auf, während Bleisuperoxyd zurückbleibt ($Pb_3O_4 + 2NO_5 = 2PbO, NO_5 + PbO_2$). Krystallisirt erhält man es durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd mit chlorsaurem Kali und Auswaschen der geschmolzenen Masse mit Wasser. Das Bleisuperoxyd verbindet sich mit Kali zu schönen durchsichtigen Krystallen $KO, PbO_2 + 3HO$.

Mennige. Pb_3O_4.

Die **Mennige** ist ein in Wasser unlösliches hellrothes Pulver, das in der Glühhitze ein Viertel seines Sauerstoffs verliert und in Bleioxyd übergeht ($Pb_3O_4 = 3PbO + O$), mit Salzsäure sich in Chlor, Chlorblei und Wasser, mit Salpetersäure in Bleisuperoxyd und salpetersaures Bleioxyd zersetzt. Beim Erhitzen wird die Mennige dunkler, nimmt aber beim Erkalten ihre vorige Farbe wieder an. Man stellt die Mennige durch Erhitzen von Massicot oder von kohlensaurem Bleioxyd in einem Flammenofen dar. Die Mennige wird als Malerfarbe und bei der Glas- und Porcellanfabrikation angewendet.

Verbindungen des Bleies mit Chlor, Jod und Schwefel.

Das **Chlorblei** $PbCl$ findet sich in der Natur am Vesuv als **Cotunnit**, mit kohlensaurem Bleioxyd verbunden als **Hornbleierz** $PbCl + PbO, CO_2$. Künstlich dargestellt erscheint das Chlorblei in weißen, nadelförmigen Krystallen, die sich in 22 Th.

kaltem Wasser, aber nicht in Alkohol lösen; beim Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, hornartigen Masse. Man erhält das Chlorblei durch Digestion von Blei-oxyd, superoxyd oder von Mennige mit Salzsäure oder durch Fällen einer Bleioxydsalzlösung mit einem löslichen Chlormetall. Ein Oxychlorid des Bleies $PbCl + 7PbO$ wird als Malerfarbe angewendet (Cassler Gelb).

Das Jodblei PbJ ist ein im Wasser nur wenig lösliches, citronengelbes Pulver, das man durch Vermischen einer Jodkaliumlösung mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd erhält. Jodblei.

Das Schwefelblei PbS findet sich in der Natur in großer Menge als Bleiglanz in Würfeln oder Octaedern krystallisirt; es ist von starkem Metallglanz, bleigrauer Farbe und einem spec. Gewichte von 7,0—7,6. Beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit Blei erhält man beim Erkalten die Verbindung ebenfalls krystallinisch. Auf nassem Wege erhält man es als schwarzen Niederschlag, wenn man ein Bleisalz mit Schwefelwasserstoff behandelt. Schwefelblei.

Wie schon oben erwähnt worden ist, verhält sich das Bleioxyd als Säure und als Base; die Verbindungen des Bleioxydes mit Säuren sind die wichtigeren, wir erwähnen von ihnen das kohlensaure und das schwefelsaure Bleioxyd; die übrigen, löslichen, wie das salpetersaure, salpetrigsaure Salz u. s. w. sind von geringerer Wichtigkeit. Schwefelsäure erzeugt in ihren Lösungen einen weißen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd; Aetzkali einen weißen aus Bleioxydhydrat bestehenden, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst; Ammoniak giebt einen weißen Niederschlag, der aus basischem Salze besteht; chromsaures Kali fällt gelbes chromsaures Bleioxyd; Jodkalium gelbes Jodblei. Aus den Lösungen der Bleioxydsalze wird das Blei durch Zink metallisch als sogenannter Bleibaum gefällt. Verbindungen des Bleioxyds.

Kohlensaures Bleioxyd. PbO, CO_2.

Das kohlensaure Bleioxyd findet sich ziemlich häufig in der Natur in dem Weißbleierz, das mit dem Arragonit und Witherit isomorph ist. Sein spec. Gewicht = 6,5. Das künstlich dargestellte kohlensaure Bleioxyd ist das als Malerfarbe bekannte Bleiweiß (Cerussa), welches als eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd mit einer größern oder geringern Menge Bleioxydhydrat betrachtet werden kann. Nach der Art und Weise, wie man Bleiweiß darstellt, unterscheidet man die holländische, französische und englische Methode. Nach der französischen Methode löst man Bleiglätte in Essig oder Bleizuckerlösung bis zur Sättigung, wodurch eine Lösung von dreibasisch essigsaurem Bleioxyd entsteht. Leitet man durch diese Lösung Kohlensäuregas, so werden zwei Aequivalente Bleioxyd herausgefällt, während neutrales essigsaures Bleioxyd aufgelöst bleibt. Diese Lösung wird zum Auflösen von neuer Bleiglätte verwendet. Nach dem englischen Verfahren wird ausgeglühte Bleiglätte angefeuchtet, mit einem geringen Zusatz von Bleizucker innig gemengt, und über das Gemenge Kohlensäuregas geleitet. Das Bleiweiß wird in diesem Falle weit schneller, als nach den andern Methoden erhalten. Der Vorgang ist jedenfalls der, daß sich hier ebenfalls basisch essigsaures Bleioxyd bildet, das von der Kohlensäure zersetzt wird, worauf sich von Neuem basisch essigsaures Salz erzeugt und so fort, bis keine Bleiglätte mehr vorhanden ist. Nach der holländischen Methode gießt man auf den Boden irdener Gefäße Essig, bringt in dieselben spiralförmig aufgerollte Bleiplatten, bedeckt die Töpfe ebenfalls mit Bleiplatten und vergräbt dieselben in Mist. Durch die im Miste eintretende Gährung wird die Temperatur erhöht, der Essig verdampft und giebt dadurch zur Bildung von basisch essigsaurem Bleioxyd Anlaß. Die durch den gährenden Mist erzeugte Kohlensäure wandelt ganz auf dieselbe Weise, wie bei den andern Methoden, das Bleioxyd in Bleiweiß um. Das Bleiweiß setzt sich in Schichten auf den

Bleirollen ab; es wird unter dem Namen Schieferweiß in den Handel gebracht. Die feinsten Sorten Bleiweiß führen den Namen Kremserweiß. Mulder fand das im Handel vorkommende Bleiweiß zusammengesetzt aus 2 Aeq. kohlensaurem Bleioxyd und einem Aequivalent Bleioxydhydrat ($2 PbO, CO_2 + PbO, HO$). Neutrales kohlensaures Bleioxyd erhält man, indem man ein neutrales lösliches Bleioxydsalz mit kohlensaurem Ammoniak fällt. Das Bleiweiß wird bekanntlich mit Oel und Firniß gemischt, als Deckfarbe angewendet.

Das schwefelsaure Bleioxyd kommt in der Natur als Bleivitriol vor. Künstlich dargestellt erscheint es als weißes krystallinisches, in Wasser kaum lösliches Pulver. Man erhält das schwefelsaure Bleioxyd als Nebenproduct bei der Bereitung der Essigsäure aus Bleizucker und Schwefelsäure, oder bei der Darstellung von essigsaurer Thonerde, beim Vermischen einer Alaunlösung mit einer Bleizuckerlösung. Man benutzt zuweilen das schwefelsaure Bleioxyd als Deckfarbe, obgleich es seiner krystallinischen Beschaffenheit wegen nicht gut deckt, und ferner zur Fabrikation von chromsaurem Bleioxyd. Schwefelsaures Bleioxyd. PbO, SO_3.

Das Blei läßt sich in Lösungen durch Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff und chromsaures Kali nachweisen, wenn durch das erstere Reagens ein weißer, durch das zweite ein schwarzer und durch das dritte ein gelber Niederschlag entsteht. Der durch Schwefelsäure entstandene weiße Niederschlag wird durch Schwefelammonium geschwärzt (Unterschied vom Baryt). Vor dem Löthrohr läßt sich Blei in seinen Verbindungen erkennen, daß dieselben mit kohlensaurem Natron gemengt und auf der Kohle behandelt, ductile Metallkörnchen geben; auf der Kohle entsteht ein gelber Beschlag. Reagentien auf Blei.

Wismuth (Bi).

(Aequivalent = 106,4; spec. Gewicht 9,9.)

Wismuth. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Wismuth wurde von den Alten lange mit Silber, Zinn und Blei verwechselt, von Agricola aber zuerst als ein eigenthümliches Metall erkannt. Das Wismuth findet sich meistens gediegen auf Gängen im Ur- und Uebergangsgebirge, namentlich im Granit und Thonschiefer. Es findet sich ferner oxydirt als Wismuthoxyd, mit Schwefel verbunden als Wismuthglanz, ferner als Tellurwismuth und Schwefelwismuth mit Schwefelkupfer und Schwefelblei verbunden als Nadelerz. Das Wismuth ist ein röthlich weißes Metall, von starkem Glanz, Härte und solcher Sprödigkeit, daß es gepulvert werden kann. Es schmilzt bei 246° und erstarrt bei 242° mit bedeutender Volumenvergrößerung, indem es in Würfeln und Octaedern krystallisirt. Das Wismuth läßt sich durch Schmelzen des Metalls, Erkaltenlassen, bis sich auf der Oberfläche des Metalles eine Decke zu bilden beginnt, Durchstoßen dieser Decke und Ausgießen des innern befindlichen, noch flüssigen Metalles, in sehr schönen Krystallen erhalten. An der Luft verliert das Wismuth mit der Zeit seinen Glanz und überzieht sich mit einem Häutchen von Oxyd; in der Glühhitze verbrennt es mit bläulichen Flammen zu braunem Wismuthoxyd. Vom Wasser wird das Wismuth auch selbst bei hoher Temperatur nicht verändert. Das Wismuth kann sich direct mit dem Schwefel, Chlor, Phosphor u. s. w. verbinden; durch concentrirte Säuren wird es in der Wärme oxydirt und aufgelöst; nur Salpetersäure wirkt in der Kälte auf das Wismuth ein.

Gewinnung des Wismuths.

Das gediegene Wismuth wird von der Gangart einfach durch Ausseigern getrennt. Die geschwefelten Erze werden vorher geröstet und dann mit Kohle ausgeschmolzen. Man reinigt das

käufliche Wismuth, indem man das Metall auf einer Kapelle so lange röstet, bis es als geschmolzenes Oxyd von der Kapelle absorbirt worden ist. Hierbei verflüchtigt sich das Arsenik und die übrigen Metalle bleiben auf der Kapelle zurück. Die Kapelle wird dann gepulvert und mit Kohle ausgeschmolzen. Das käufliche Metall wird ferner durch Schmelzen mit einer geringen Menge von Salpeter von den fremden Metallen befreit. Chemisch reines Wismuth erhält man durch Glühen von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd und Reduciren des dadurch entstandenen Wismuthoxydes mit Kohle.

Wismuth bildet mit einigen andern Metallen Legirungen, die bei niederer Temperatur schmelzen; man wendet solche Legirungen an, um Abklatsche (Clichés) von Holzschnitten zu machen. Ein dazu geeignetes Gemenge besteht aus 5 Th. Wismuth, 2 Th. Zinn und 3 Th. Blei; es schmilzt bei 92°. Rose's leichtflüssiges Metall besteht aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn; es schmilzt bei 94°. Eine ähnliche Legirung von bestimmtem Schmelzpunkt hat man angewendet, um dem Explodiren der Dampfkessel vorzubeugen; zu diesem Zwecke verschließt man ein kurzes Rohr, das in dem Dampfkessel eingeschraubt ist, mit einer Platte von dieser Legirung; wenn die Temperatur der Dämpfe bis zum Schmelzpunkt der Legirung steigt, so schmilzt die Platte und die Dämpfe entweichen. Das Wismuth theilt mit dem Blei die Eigenschaft, sich in der Wärme an der Luft zu oxydiren und als geschmolzenes Oxyd von der Kapelle absorbirt zu werden; es ließe sich deßhalb das Blei bei der Kapellation des Silbers durch Wismuth ersetzen. Man benutzt ferner das Wismuth zur Darstellung der Wismuthpräparate. Anwendung des Wismuths.

Das Wismuth verbindet sich mit dem Sauerstoff in vier Verhältnissen. Die Verbindungen sind das Wismuthoxydul Bi_2O, das Wismuthoxyd Bi_2O_3, das Wismuthsuperoxyd BiO_2, die Wismuthsäure Bi_2O_5.

Wismuthoxydul. Bi_2O. Das Wismuthoxydul erscheint als kohlschwarzes Pulver, das beim Erhitzen an der Luft zu Wismuthoxyd verglimmt und beim Erhitzen mit Kohle zu Wismuth reducirt wird. In Salzsäure löst es sich unverändert. Von Salpetersäure wird es in Metall und Oxyd zerlegt. Man erhält das Oxydul durch vorsichtiges Erhitzen des Wismuths an der Luft, oder durch Digestion von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd mit überschüssigem Zinnchlorür, Auswaschen des entstandenen Niederschlags mit siedendem Wasser und Trocknen im luftleeren Raume.

Wismuthoxyd. Bi_2O_3. Das Wismuthoxyd findet sich natürlich als Wismuthocker. Künstlich dargestellt erscheint es als strohgelbes Pulver von 8,17 spec. Gewichte, das beim Erhitzen vorübergehend rothgelb wird und bei höherer Temperatur zu einem braungelben Glase, dem Wismuthglase schmilzt. Durch Wasserstoff und Kohle wird das Wismuthoxyd leicht reducirt. Wie schon erwähnt wurde, äußert das geschmolzene Wismuthoxyd eine große auflösende Kraft auf andere Oxyde; es durchdringt aus diesem Grunde so leicht wie das Bleioxyd die Schmelzgefäße. Mit Kieselerde schmilzt es zu einem farblosen Glase. Man erhält das Wismuthoxyd durch Verbrennen des Wismuths in der Glühhitze oder durch vorsichtiges Glühen von basisch salpetersaurem Wismuthoxyde. Als weißes Wismuthoxydhydrat erhält man es aus der Lösung der Wismuthoxydsalze, durch Fällen mit ätzenden Alkalien, die sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht lösen (Unterschied vom Bleioxyd).

Wismuthsuperoxyd. BiO_2. Das Wismuthsuperoxyd ist ein dunkelbraunes Pulver, das sich im Allgemeinen in der Hitze und mit Säuren behandelt, wie das Bleisuperoxyd verhält, mit schwefliger Säure zusammengebracht aber nicht, wie das genannte Superoxyd, zu Oxyd desoxydirt wird. Man erhält es durch Kochen einer Lösung von fein zerriebenem Wismuthoxyd mit unterchlorigsaurem Natron.

Wismuthsäure. Bi_2O_5. Man erhält die Wismuthsäure als rothes Pulver, wenn

man in eine concentrirte siedende Kalilösung, in der sich frisch bereitetes Wismuthoxydhydrat suspendirt befindet, Chlorgas leitet. Der entstandene rothe Niederschlag enthält außer der Wismuthsäure etwas wismuthsaures Kali und Wismuthoxyd; von beiden letzteren Körpern befreit man die Säure durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure. Die zurückbleibende Wismuthsäure hat die Formel $Bi_2O_5 + HO$. Sie geht mit dem Wismuthoxyd mehrere Verbindungen ein.

Verbindungen des Wismuths mit Schwefel und Chlor.

Das Schwefelwismuth Bi_2S_3 findet sich in der Natur als Wismuthglanz. Künstlich erhält man diese Verbindung krystallinisch durch Zusammenschmelzen von Wismuth mit Schwefel. Es bildet dann eine blättrige, bleigraue Masse. Als Pulver erhält man es durch Fällen eines Wismuthoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff.

Chlorwismuth.

Das Chlorwismuth oder Wismuthchlorid Bi_2Cl_3 bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, aber nicht krystallinische Masse, die beim Erhitzen schmilzt und bei stärkerem Erhitzen überdestillirt werden kann. Diese Verbindung zieht an der Luft Feuchtigkeit an, und giebt eine krystallinische Verbindung, die aus einem Aequiv. Chlorwismuth und zwei Aequiv. Wasser besteht. Man stellt das Chlorwismuth direct durch Verbrennen von Wismuth in Chlorgas oder durch Destillation von Quecksilbersublimat mit Wismuth dar ($3\,Cl\,Hg + 2\,Bi = Bi_2Cl_3 + 3\,Hg$).

Wismuthoxydsalze.

Die Verbindungen des Wismuthoxydes mit Säuren oder die Wismuthoxydsalze sind, wenn die Säure farblos war, ohne Farbe; die Lösungen der neutralen Salze werden durch vieles Wasser in niederfallendes basisches und aufgelöst bleibendes saures Salz zerlegt. Die Lösungen werden durch Alkalien und die kohlensauren Salze derselben weiß gefällt, der Niederschlag ist aber in überschüssigem ätzendem Alkali nicht löslich (Unterschied vom Bleioxydhydrat). Der durch Wasser entstandene weiße Niederschlag löst sich in zugesetzter Weinsäure nicht (Unterschied vom

Antimonoxyd). Durch Schwefelsäure entsteht kein Niederschlag, durch chromsaures Kali ein gelber. Von den Wismuthoxydsalzen ist das wichtigste das salpetersaure Wismuthoxyd.

Salpetersaures Wismuthoxyd. $Bi_2O_3, 3NO_5 + 9HO$.

Das neutrale salpetersaure Wismuthoxyd krystallisirt in farblosen, 6 oder 8seitigen, gedrückten Säulen oder Nadeln, die an der Luft verwittern, schon bei 27° Säure abgeben und beim Erhitzen in Stickstoffoxyd, Sauerstoff und zurückbleibendes Wismuthoxyd zerfallen. Man erhält dieses Salz einfach durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure und Abdampfen der Lösung zum Krystallisiren.

Wenn man dieses Salz in einer geringen Menge Wasser löst und diese Lösung unter Umrühren in 24 Theile heißes destillirtes Wasser gießt, so scheidet sich basisch salpetersaures Wismuthoxyd (Magisterium Bismuthi) in schneeweißen, krystallinischen Schuppen aus, welches die Formel $Bi_2O_3, NO_5 + HO$ hat. Dieser Niederschlag wird durch heißes Wasser in ein noch mehr basisches Salz zersetzt. An dem Lichte schwärzt er sich. Diese Verbindung wird in der Medicin und als weiße Schminke (Blanc de fard) angewendet.

Reagentien auf Wismuth.

Außer den bei den Wismuthsalzen angegebenen Reagentien kann man das Wismuth in seinen Verbindungen dadurch nachweisen, daß dieselben auf der Kohle mit kohlensaurem Natron erhitzt, einen röthlich gelben Beschlag geben, der nach dem Erkalten gelb wird. Das Verhalten concentrirter Wismuthoxydlösungen gegen Wasser giebt ebenfalls ein sehr gutes Erkennungsmittel ab.

Sechste Gruppe.

Quecksilber (Hg).

(Aequivalent = 100; spec. Gewicht = 13,5.)

Quecksilber. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Quecksilber gehört zu den sparsam vorkommenden Metallen. Es findet sich theils gediegen in Tröpfchen, in das die Quecksilbererze begleitende Gestein eingesprengt (Jungfernqueck-

silber), theils mit Schwefel verbunden als Zinnober, in dem Quecksilberlebererz als bituminöser Mergel, der von Zinnober durchdrungen ist. Sehr selten kommt das Quecksilber vor als Quecksilberhornerz und Silberamalgam. — Das Quecksilber ist unter allen Metallen das einzige, schon bei der gewöhnlichen Temperatur flüssige; es ist von silberweißer Farbe und starkem Metallglanz. Es ist ein guter Wärmeleiter und dehnt sich fast bis zu seinem Siedepunkte gleichförmig aus, daher seine Benutzung zu Thermometern. Bei 360° verwandelt es sich in farblose Dämpfe und destillirt über. Aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft Quecksilber; man braucht nur in einem verschlossenen gläsernen Gefäße, auf dessen Boden sich etwas Quecksilber befindet, ein Goldblättchen aufzuhängen: nach einiger Zeit wird das Goldblättchen weiß werden, indem sich ein Amalgam von Gold bildete. Bei — 40° wird das Quecksilber fest und hämmerbar; es kann beim Erstarren in Octaedern erhalten werden. Das feste Quecksilber hat ein specif. Gewicht von 14,39, einen bleiähnlichen Klang und bringt auf der Haut dieselbe schmerzhafte Empfindung hervor, die ein heißes Eisen verursacht. — Das Quecksilber zersetzt das Wasser bei keiner Temperatur; bei längerm Aufbewahren an der Luft trübt sich seine Oberfläche und bedeckt sich mit einem grauen Häutchen; bei höherer Temperatur absorbirt das Quecksilber Sauerstoff und verwandelt sich in rothes Quecksilberoxyd. Durch anhaltendes Reiben mit Zucker, Fett, Terpentin u. s. w. wird das Quecksilber so fein zertheilt, daß es als schwarzgraues Pulver erscheint. In diesem durch Fett und Harze fein zertheilten Zustande bildet es die Quecksilbersalbe und das Quecksilberpflaster. Schwefel, Chlor, Brom, Jod und Phosphor verbinden sich direct mit dem Quecksilber und bilden zum Theil sehr interessante Verbindungen. Mit Metallen verbunden bildet es die Amalgame. Salpetersäure ist die einzige Säure, welche Quecksilber in der

Kälte angreift. Concentrirte Schwefelsäure oxydirt das Quecksilber nur in der Siedehitze; es entweicht schweflige Säure und schwefelsaures Quecksilberoxyd bleibt zurück. Die Salzsäure wirkt weder in der Kälte, noch in der Wärme ein.

Gewinnung des Quecksilbers.

Das natürlich vorkommende Schwefelquecksilber oder der Zinnober ist das wichtigste Quecksilbererz. Um daraus das Quecksilber zu gewinnen, wird das gepulverte Erz mit gelöschtem Kalk gemengt und aus gußeisernen Retorten destillirt, deren Hals in mit Wasser angefüllte Gefäße taucht. Es geht Quecksilber über, während Schwefelcalcium und schwefelsaurer Kalk zurückbleiben. Anstatt des gelöschten Kalkes kann man auch Eisenfeile anwenden. Ferner kann man das Schwefelquecksilber rösten und die Dämpfe in Verdichtungskammern auffangen, in welchen sich das Quecksilber verdichtet, während die zu gleicher Zeit entstandene schweflige Säure gasförmig bleibt. Chemisch rein erhält man das Quecksilber durch Erhitzen von Quecksilberoxyd, wobei letzteres in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt.

Anwendung des Quecksilbers.

Man wendet das Quecksilber in der Chemie häufig in der pneumatischen Wanne zum Auffangen solcher Gase an, die vom Wasser absorbirt werden. Man benutzt es zur Fabrikation von Barometern, Thermometern, zur Spiegelbelegung, zur Feuervergoldung, sowie besonders zum Ausbringen des Goldes und des Silbers.

Oxydationsstufen des Quecksilbers.

Das Quecksilber verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Quecksilberoxydul Hg_2O und zu Quecksilberoxyd HgO.

Quecksilberoxydul. Hg_2O.

Das reine Quecksilberoxydul erscheint als schwarzes Pulver, das ein spec. Gewicht von 10,69 hat, am Lichte und beim Erhitzen bis auf 100° sich in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zersetzt. Man stellt es dar, indem man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Kali versetzt; wendet man anstatt des Kalis Ammoniak an, so entsteht ebenfalls ein schwarzer Niederschlag, der sich aber von dem durch Kali

erzeugten, durch seine Zusammensetzung unterscheidet; er hat die Formel $3\,Hg_2O + NH_4O, NO_5$ und ist unter dem Namen Mercurius solubilis Hahnemanni bekannt.

Das Quecksilberoxyd ist je nach der Art und Weise der Darstellung ein mehr oder minder lebhaft ziegelrothes Pulver, das gewöhnlich aus kleinen Krystallschuppen besteht. In der Wärme zersetzt es sich in Sauerstoff und metallisches Quecksilber. In Wasser ist es in sehr geringer Menge löslich; durch Sieden mit Quecksilberoxyd erlangt das Wasser die Eigenschaft, Veilchensyrup grün zu färben. Die Metalloïde zersetzen das Quecksilberoxyd außerordentlich leicht. Es hat ein spec. Gewicht von 11,074. Beim Erhitzen wird es vorübergehend roth. Durch eine kochende Zuckerlösung und durch viele organische Substanzen wird es zu Quecksilberoxydul reducirt. Man stellte früher das Quecksilberoxyd dar, indem man Quecksilber in einem leicht bedeckten Kolben längere Zeit bei einer dem Siedepuncte nahe kommenden Temperatur erhielt; jetzt erhält man es durch Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxyd- oder oxydul, oder durch Erhitzen eines Gemenges von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit metallischem Quecksilber. Wenn man die Lösung eines Oxydsalzes mit Aetzkali oder Aetzkalk fällt, so erhält man das Oxyd als gelben Niederschlag. Quecksilberoxyd. HgO.

Unter den Verbindungen des Quecksilbers mit den Metalloïden sind zu erwähnen das Quecksilbersulfuret Hg_2S, das Quecksilbersulfid HgS, das Quecksilberchlorür Hg_2Cl, das Quecksilberchlorid $HgCl$, das Quecksilberjodür Hg_2J und das Quecksilberjodid HgJ. Verbindungen des Quecksilbers mit Schwefel, Chlor und Jod.

Das Quecksilbersulfuret ist die dem Quecksilberoxydul entsprechende Schwefelungsstufe; sie erscheint als schwarzes Pulver, das beim Erhitzen unter Quecksilberabgabe Quecksilbersulfid giebt. Man stellt sie durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mittelst Schwefelwasserstoffgas dar. Quecksilbersulfuret Hg_2S.

Quecksilbersulfid. $Hg\,S$.

Das Quecksilbersulfid erscheint entweder amorph schwarz oder krystallisirt roth. Das krystallisirte Quecksilbersulfid findet sich in der Natur als Zinnober in großer Menge; es erscheint in rothen durchsichtigen, rhomboedrischen Krystallen. Der künstlich dargestellte Zinnober stellt eine strahlig krystallinische Masse von bräunlich rother Farbe dar, die in fein gemahlenem Zustande den gewöhnlichen Zinnober (Vermillon) bildet. Man erhält den Zinnober durch Sublimation von einer Schwefelverbindung des Quecksilbers, die man aus 1 Th. Schwefel und 6 Th. Quecksilber dargestellt hat. Auf nassem Wege stellt man Zinnober dar, indem man amorphes Quecksilbersulfid mit Schwefelleberlösung längere Zeit in Berührung läßt; das amorphe Sulfid geht dadurch in krystallisirtes über. Einen sehr schönen Zinnober erhält man, wenn man frisch gefälltes weißes Präcipitat ($Hg\,Cl + Hg, NH_2$) mit Schwefelammonium digerirt, das vorher mit Schwefel gesättigt worden ist. Das amorphe schwarze Quecksilbersulfid erhält man durch Erhitzen von Schwefel mit Quecksilber in den geeigneten Verhältnissen, oder durch Fällen eines Quecksilberoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff.

Zinnober.

Aethiops mineralis.

Das unter dem Namen Mineralmohr (Aethiops mineralis) bekannte Präparat ist ein inniges Gemenge von amorphem Schwefelquecksilber mit Schwefel; man erhält es durch Zusammenreiben oder durch Zusammenschütteln von befeuchtetem Schwefel mit Quecksilber.

Quecksilberchlorür. $Hg_2\,Cl$.

Das Quecksilberchlorür, Calomel, salzsaures Quecksilberoxydul (Mercurdulcis) erscheint, wenn es auf trocknem Wege dargestellt worden ist, als schmutzig weiße, glänzende, im Bruche fasrig krystallinische Masse, von 7,70 spec. Gewichte, die beim Reiben ein gelblich weißes Pulver giebt. Das auf nassem Wege dargestellte Quecksilberchlorür erscheint als weißes Pulver. Es ist geschmacklos, verändert sich am Lichte und schwärzt sich, und ist in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen unlöslich. Schwefel

und Phosphor zersetzen das Calomel bei höherer Temperatur. Chlor löst es unter Verwandelung in Quecksilberchlorid auf. Mit Alkalien behandelt, nimmt es eine schwarze Färbung an, die von gebildetem Quecksilberoxydul herrührt. — Man stellt das Calomel auf trocknem Wege dar, indem man in einem Mörser 4 Th. Quecksilberchlorid und 3 Th. metallisches Quecksilber mit einander mischt, das Gemenge in einen Glaskolben bringt und bei mäßiger Hitze sublimirt ($HgCl + Hg = Hg_2Cl$). Das krystallinische Sublimat wird fein gerieben und mit heißem Wasser ausgewaschen, um jede Spur von möglicherweise vorhandenem Quecksilberchlorid zu entfernen. Eine sehr gute Methode, Calomel in höchst fein zertheilter Gestalt und vollkommen frei von Chlorid zu erhalten, besteht darin, die Dämpfe des Gemenges von Quecksilbersublimat und Quecksilber in einen großen Kolben zu leiten, in welchen zu gleicher Zeit Wasserdämpfe einströmen. Durch die Wasserdämpfe wird das Calomel fein zertheilt und setzt sich mit dem condensirten Wasser durch eine in dem Kolben befindliche Oeffnung in einem untenstehenden Gefäße ab. — Eine andere Darstellung des Calomels auf trocknem Wege besteht darin, schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Quecksilber und Kochsalz zu mengen und das Gemenge zu sublimiren, denn:

$$1)\ HgO, SO_3 + Hg = Hg_2O + SO_3,$$

$$2)\ Hg_2O, SO_3 + ClNa = Hg_2Cl + NaO, SO_3$$

Auf nassem Wege erhält man das Calomel durch Fällen einer Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Salzsäure, Kochsalz oder einem andern löslichen Chlormetalle.

$$Hg_2O, NO_5 + NaCl = Hg_2Cl + NaO, NO_5.$$

Das Calomel wird bekanntlich als Arzneimittel angewendet.

Das Quecksilberchlorid, Quecksilbersublimat, Sublimat, salzsaures Quecksilberoxyd (Mercurius sublimatus corrosivus) krystallisirt auf nassem Wege dargestellt in sehr schönen, weißen, vierseitigen Prismen; durch Sublimation erhalten, er- Quecksilberchlorid. $HgCl$.

scheint es als eine strahlig krystallinische, weiße, durchscheinende Salzmasse von langblättrigem Bruche und 5,13—5,4 specif. Gewichte. Es ist von scharfem, metallischem Geschmacke und läßt sich leichter als das Quecksilberchlorür verflüchtigen. Ehe es sich in Dämpfe verwandelt schmilzt es und fängt an zu sieden. Es löst sich in 16 Th. kaltem Wasser, 3 Th. siedendem Wasser, $2^1/_2$ Th. kaltem Alkohol und in 3 Th. kaltem Aether. Die wässrige Lösung zersetzt sich am Lichte bald. Durch Phosphor wird es zersetzt; es bildet sich Chlorphosphor und Quecksilber scheidet sich aus. Durch die Metalle wird das Quecksilberchlorid bei höherer Temperatur ebenfalls zersetzt. — Man erhält das Quecksilberchlorid auf nassem Wege durch Auflösen von Quecksilberoxyd in heißer Salzsäure, Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lösung. Man stellt es ferner durch Erhitzen von metallischem Quecksilber in einem Chlorgasstrome dar. Meist erhält man es aber durch Erhitzen eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Chlornatrium; es bleibt hierbei schwefelsaures Natron zurück, während Quecksilberchlorid sublimirt:

$$HgO, SO_3 + NaCl = HgCl + NaO, SO_3.$$

Das Quecksilberchlorid wird häufig als innerliches und äußerliches Arzneimittel angewendet; es dient ferner zur Darstellung mehrerer Quecksilberpräparate, ist ein Reagens auf Eiweiß, und wird in der Technik als Beizmittel für Haare in der Hutmacherei, sowie als Conservationsmittel beim Ausstopfen von Thieren und beim Einbalsamiren derselben angewendet. Bei der Anwendung des Quecksilberchlorids ist die größte Vorsicht anzuwenden. Es ist eins der stärksten Gifte.

Weißer Praecipitat. $HgCl + HgNH_2$.

Wenn man zu einer Quecksilberchloridlösung Ammoniak setzt, so fällt eine weiße Verbindung zu Boden, die getrocknet als weißes Pulver unter dem Namen Mercurius praecipitatus albus (Hydrargyr. amido-bichloratum) in der Medicin Anwendung findet. Das sogenannte weiße Präcipitat besteht, wie aus

der Formel hervorgeht, aus einem Aequivalent Quecksilberchlorid und einem Aequivalent einer Verbindung von 1 Quecksilber mit 1 Amid (NH_2). Siehe Seite 112. Schließlich ist bei dem Quecksilberchlorid noch dessen Verbindung mit Salmiak ($HgCl + NH_4Cl$) zu erwähnen, die früher unter dem Namen Alembrothsalz officinell vorkam.

Das Quecksilberjodür oder das gelbe Jodquecksilber erscheint als dunkelgrünes Pulver, das sich durch schnelles Erhitzen sublimiren läßt, bei langsamem Erhitzen aber in metallisches Quecksilber und Quecksilberjodid zerfällt. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Am Lichte verändert es sich. Durch Jod, Jodwasserstoffsäure und Jodmetalle wird es in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber verwandelt. Man stellt das Quecksilberjodür durch Fällen von überschüssigem salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Jodkalium; oder durch Zusammenreiben von Quecksilberjodid mit Quecksilber; oder durch bloßes Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod unter Zusatz von etwas Alkohol, dar. Quecksilberjodür. Hg_2J.

Das Quecksilberjodid oder das rothe Jodquecksilber erscheint durch Sublimation gewonnen, als zinnoberrothes Pulver; aus Lösungen krystallisirt, erscheint es in bestimmbaren rothen Krystallen. Beim Erhitzen wird das rothe Quecksilberjodid gelb, schmilzt und verflüchtigt sich. Die Dämpfe haben das hohe spec. Gewicht von 15,68. Sie setzen sich an den kältern Theilen des Sublimirgefäßes in Gestalt schöner gelber Krystalle an, die eine andere Krystallform als die rothen Krystalle haben. Beim Erkalten gehen die gelben Krystalle in die rothen über, der Uebergang wird durch gelinde Erschütterung oder durch Berührung der gelben Krystalle befördert. Das Quecksilberjodid löst sich wenig in Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, in Salzsäure und Jodwasserstoffsäure, dasselbe geschieht in Lösungen der Chlor- und Jodalkalimetalle; gegen letztere scheint sich das Quecksilberjodid Quecksilberjodid. HgJ.

als Säure zu verhalten. Man stellt das Quecksilberjodid durch Fällen einer Lösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium oder mit Jodeisen dar. Durch Lösen des erhaltenen rothen Pulvers in einer siedenden Lösung von kalt gesättigter Kaliumquecksilberjodidlösung, erhält man es beim Erkalten in schönen Krystallen.

Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalze.

Das Quecksilberoxydul und das Quecksilberoxyd verbinden sich mit den Säuren zu den Oxydul- und Oxydsalzen, die zum Theil in Wasser löslich sind und durch folgende Reactionen von einander unterschieden werden können. Ammoniak giebt in Oxydullösungen einen grauschwarzen, in Oxydlösungen einen weißen Niederschlag; Kali mit Oxydul einen schwarzen, mit Oxyd einen gelbrothen; Jodkalium mit Oxydul grünlichgelb, mit Oxyd zinnoberroth; kohlensaure Alkalien mit Oxydul einen weißen, der beim Erhitzen schwarz wird, mit Oxyd einen gelbrothen; Salzsäure mit Oxydul einen weißen (Calomel), mit Oxyd keinen Niederschlag; Schwefelwasserstoff mit Oxydul sogleich einen schwarzen, mit Oxyd einen weißen, gelben oder gelbrothen, der erst durch größere Mengen Schwefelwasserstoff schwarz wird.

Unter den Oxydulsalzen ist zu erwähnen das salpetersaure Quecksilberoxydul, und unter den Oxydsalzen das salpetersaure und schwefelsaure Quecksilberoxyd.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. Hg_2O, NO_5,

Das salpetersaure Quecksilberoxydul krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Säulen, die scharf metallisch, aber nicht ätzend schmecken, auf glühende Kohle geworfen, verpuffen und die Haut roth färben. Dieses Salz löst sich in wenig Wasser; gießt man diese Lösung in eine größere Menge Wasser, so scheidet sich ein basisches Salz aus, das auf Zusatz von Salpetersäure gelöst wird. Man stellt dieses Salz durch Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure dar, so daß das Quecksilber im Ueberschusse vorhanden ist; es krystallisirt dann aus der concentrirten Lösung.

Daß es mit Ammoniak das Hahnemann'sche lösliche Quecksilber giebt, ist schon oben erwähnt worden.

Wenn man Quecksilberoxyd in überschüssiger Salpetersäure löst und die Lösung bis zur Syrupsconsistenz verdampft, so erhält man Krystalle von basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd $2\,HgO, NO_5 + HO$. Das neutrale Salz ist in der Mutterlauge enthalten. Das erwähnte Salz wird durch Wasser zersetzt, es scheidet sich ein weißes basisches Salz $3\,HgO + NO_5 + HO$ ab; durch Behandeln dieses Salzes mit kochendem Wasser erhält man ein gelbes Salz von der Formel $6\,HgO + NO_5$ und nach längerem Auswaschen bleibt endlich nur Quecksilberoxyd zurück. Ein Gemenge des weißen Salzes mit dem gelben bildet das früher officinelle Turpethum nitricum. Salpetersaures Quecksilberoxyd

Wenn man Schwefelsäure mit Quecksilber erhitzt und die Flüssigkeit zur Trockne abdampft, so erhält man ein zurückbleibendes Pulver, das schwefelsaure Quecksilberoxyd, das zur Darstellung des Quecksilbersublimats benutzt wird ($2\,SO_3 + Hg = HgO, SO_3 + SO_2$). Durch Uebergießen mit heißem Wasser erleidet dieses Salz eine ähnliche Zersetzung wie das vorhergehende, es scheidet sich ein gelbes, basisches Salz (Turpethum nitricum) aus, welches nach längere Zeit fortgesetztem Auswaschen nur Quecksilberoxyd hinterläßt. Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Unabhängig von der Oxydationsstufe, in welcher sich das Quecksilber in Lösungen befindet, kann man dieses Metall, außer den bei den Oxydul- und Oxydsalzen angegebenen Reagentien nachweisen, daß sich das Quecksilber auf ein in die Lösung gebrachtes blankes Kupferblech metallisch niederschlägt und das Kupfer mit einer Silber ähnlichen Schicht überzieht. In trocknen Substanzen, mögen dieselben das Quecksilber als Sauerstoff- oder als Schwefelverbindung enthalten, weist man dieses Metall dadurch nach, daß man etwas von der trocknen Substanz mit kohlensaurem Natron mengt und in einem trocknem Probirglase erhitzt; es bildet Reagentien auf Quecksilber.

sich, wenn Quecksilber vorhanden ist, an den kältern Theilen der Röhre ein schwarzer Ring, in welchem sich durch die Lupe Quecksilberkügelchen erkennen lassen.

Silber (Ag).

(Aequivalent = 108; spec. Gewicht = 10,5.)

Silber. Vorkommen und Eigenschaften desselben.

Das Silber findet sich nur selten gediegen; meistens kommt es mit Schwefel verbunden auf denselben Lagerstätten wie das Blei, und häufig im Bleiglanz selbst vor. Die vorzüglichsten Silbererze sind der Silberglanz oder das Silberglaserz AgS, das 87 p. Ct. Silber enthält; der Silberkupferglanz $Cu_2S + AgS$; das Rothgültigerz, eine Verbindung von Schwefelsilber mit Schwefelantimon oder Schwefelarsenik; als Polybasit und in den Fahlerzen; letztere sind Doppelsulfosalze, in denen Schwefelantimon und Schwefelarsenik die Säure, Schwefelsilber, Schwefelkupfer, Schwefelzink und Schwefeleisen die Basen ausmachen. Außerdem findet sich das Silber an Chlor gebunden als Hornsilber.

Das Silber ist ein weißes, glänzendes Metall, das einer schönen Politur fähig ist, gedehnt und gestreckt werden kann. Es ist härter als Gold, minder hart aber als Silber. Es schmilzt ungefähr bei 1000°, im Fokus eines Brennspiegels verflüchtigt es sich. Es hat zum Sauerstoff wenig Verwandtschaft und bleibt an der Luft oder im Wasser bei jeder Temperatur unverändert; im geschmolzenen Zustande absorbirt es aber Sauerstoff und giebt denselben beim Erkalten wieder von sich (Spratzen des Silbers). Es krystallisirt beim Erkalten zuweilen in Würfeln. Das Silber verbindet sich leicht mit den Metalloïden. Mit den Metallen bildet es Legirungen, die im Allgemeinen härter als Silber sind. Salpetersäure löst das Silber selbst in der Kälte leicht auf; Schwefelsäure nur bei Anwendung von Wärme. Salzsäure wirkt

nur in der Rothglühhitze, obgleich nur schwach auf das Silber ein, es bildet sich Chlorsilber und Wasserstoff entweicht.

Gewinnung des Silbers.

Chemisch reines Silber gewinnt man, indem man Chlorsilber mit kohlensaurem Natron zusammenschmilzt, oder, indem man auf nassem Wege Chlorsilber mit Zink und verdünnter Salzsäure zusammenbringt ($ClAg + Zn + ClH = ClZn + Ag + ClH$).

Das meiste Silber wird aus dem silberhaltigen Bleiglanze gewonnen; eine einfache Reduction mit Kohle kann nur bei Erzen stattfinden, die gediegenes Silber enthalten. Man gewinnt das Silber aus silbernen Erzen entweder

a) **durch Ausziehen mit Quecksilber**, oder

b) **durch Ausziehen mit Blei.**

Das Ausziehen mit Quecksilber oder der **Amalgamationsproceß** läßt sich auf folgende Weise mit wenig Worten beschreiben; die zum Amalgamationsproceß geeigneten Erze müssen, wenn sie gepulvert und gemischt worden sind, im Centner 6—7 Loth Silber enthalten. Diese Erze werden dann in einem Flammenofen mit 10 p. Ct. Kochsalz gemengt und geröstet. Der Hauptzweck der Röstung ist das in den Erzen enthaltene Schwefelsilber in Chlorsilber zu verwandeln. Dies geht auf folgende Weise vor sich. Die Silbererze, die wesentlich aus Schwefelarsenik, Schwefelantimon, Schwefelkupfer, Schwefeleisen und Schwefelsilber bestehen, verlieren anfangs durch das Rösten das Arsenik, das Antimon, einen Theil des Eisens als Eisenchlorid und den an die genannten Körper gebunden gewesenen Schwefel als schweflige Säure; es bleibt zurück schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxyd und Schwefelsilber, welches letztere durch die Einwirkung der beiden ersteren zu **schwefelsaurem Silberoxyd** oxydirt, während sie selbst zu Oxydulsalzen reducirt werden. Durch die Einwirkung des Kochsalzes bildet sich **Chorsilber** und schwefelsaures Natron ($AgO,SO_3 + ClNa = AgCl + NaO,SO_3$); die übrigen vorhandenen Metalle werden ebenfalls in Chlormetalle verwandelt. Der Rück-

stand nach dem Rösten wird gepulvert und mit metallischem Eisen und Wasser zusammen in Fässer gebracht, die um ihre Axe gedreht werden. Durch das Eisen werden alle vorhandenen Metalle regulinisch ausgeschieden, während sich das freigewordene Chlor mit dem Eisen zu Eisenchlorür verbindet. Nach beendigter Zersetzung bringt man Quecksilber in die Fässer und läßt dieselben noch längere Zeit rotiren; das Quecksilber verbindet sich mit den ausgeschiedenen Metallen zu Amalgam, das herausgenommen und durch Auspressen in Säcken von dem überflüssigen Quecksilber befreit wird. Das zurückbleibende Amalgam wird in eigenthümlich construirten Oefen erhitzt, wodurch das Quecksilber entweicht, während das Silber mit den andern Metallen in Gestalt einer moosähnlichen Masse als Tellersilber zurückbleibt.

Das Ausziehen des Silbers mittelst Blei findet auf die Weise statt, daß man die gepochten und von der Gangart durch Schlämmen soviel als möglich getrennten Erze mit der gleichen Menge Blei zusammenschmilzt (Eintränkungsarbeit), wobei das Silber und etwa vorhandene Gold vom Blei aufgenommen werden, und die Legirung bilden, die man Werkblei nennt.

Aus diesem Werkblei, wie aus dem Tellersilber erhält man das reine Silber durch Abtreiben. Dies geschieht, indem man das Werkblei auf dem Treibheerde (einem porösen Heerd, der aus festgestampfter, ausgelaugter Holzasche und Knochenasche besteht, in dessen Mitte sich eine Vertiefung zum Ansammeln des Silbers befindet) schmilzt; dieser Treibheerd wird von der Flamme eines nebenstehenden Ofens bespielt. Die Metalle werden so lange erhitzt, bis durch die hinzugeführte Luft alles Blei in Oxyd verwandelt und geschmolzen worden ist. Im geschmolzenen Zustande löst die Glätte alle fremden Metalle auf und fließt theils durch eine an der Seite angebrachte Rinne, die sogenannte Glättgasse ab, wird aber auch zum Theil von dem porösen Heerde absorbirt. Die zuerst abfließende Glätte enthält vorzugsweise die fremden

Metalle und wird als Abstrich, Unart besonders aufbewahrt. Das auf dem Heerde zurückbleibende Blei wird bei verstärktem Feuer so lange abgetrieben, bis es zuerst in Regenbogenfarben spielt und dann eine Zeit lang mit weißem Lichte leuchtet, oder wie man sich ausdrückt, den Silberblick zeigt. Man nennt dieses Silber Blicksilber. Die Trennung des Bleies vom Silber durch das Abtreiben gründet sich also kurz darauf, daß geschmolzenes Silber beim Zutritt der Luft sich nicht oxydirt, das Blei hingegen sehr leicht oxydirt wird und ein flüssiges Oxyd bildet.

Unter den Legirungen des Silbers ist die mit Kupfer die wichtigste, weil das reine Silber fast nie, sondern nur in diesen Verbindung angewendet wird. Diese Legirungen sind härter und klingender als reines Silber. Man fertigt diese Legirung in Deutschland nach Loth und Grän. Eine feine Mark = 16 Loth Feinsilber. Eine rauhe oder beschickte Mark ist hingegen eine, die Kupfer und Silber in verschiedenen Verhältnissen enthalten kann; 12 löthig heißt z. B. Silber, das in der Mark auf 4 Loth Kupfer 12 Loth Silber enthält. In Frankreich bezeichnet man das Feinsilber mit $^{1000}/_{1000}$ und deutet den Feingehalt der Legirungen durch Tausendtheile an. Legirung des Silbers mit Kupfer.

Um den Feingehalt der Legirung kennen zu lernen wendet man die Probe auf trocknem Wege, die Kupellation, oder die Proben auf nassem Wege, die Titrirmethode an. Die Kupellation ist nichts weiter als der Proceß des Abtreibens im Kleinen. Eine kleine Menge der Legirung wird in einer kleinen, aus Knochenerde gefertigten Kapelle in einem Muffelofen mit Blei zusammengeschmolzen, das entstandene Bleioxyd zieht sich mit dem Kupfer in die Kapelle, während das Silber zurückbleibt und seinem Gewichte nach bestimmt oder in Bezug auf seinen Feingehalt darnach beurtheilt wird, daß man auf einen Probirstein mit dem zu probirenden Silber einen Strich macht und daneben einen anderen mit einer Probirnadel, die aus einer genau Silberprobirstein.

angefertigten Legirung von Silber und Kupfer in Lothen besteht. Aus der Gleichheit der Farbe beider Striche schließt man dann auf den Feingehalt der Legirung.

Die Probe auf nassem Wege oder die Titrirmethode beruht auf der Eigenschaft des Kochsalzes, das Silber aus seiner Lösung in Salpetersäure als Chlorsilber niederzuschlagen. Da man weiß, daß 5,4274 Gr. Kochsalz genau 1 Grammen Silber aus seiner Lösung fällen, so kann man, bei Anwendung der bei der Alkalimetrie beschriebenen, graduirten Apparate, aus der zur vollständigen Ausfällung erforderlichen Menge einer Kochsalzlösung von genau bestimmtem Gehalte (Titre), einen Schluß auf den Feingehalt des aufgelösten Silbers ziehen. Die Titrirmethode ist so genau, daß der Gehalt bis auf $^1/_{2000}$ genau angegeben wird.

Sauerstoffverbindungen des Silbers.

Das Silber verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Silberoxydul Ag_2O, Silberoxyd AgO und zu Silbersuperoxyd AgO.

Silberoxydul. Ag_2O.

Das Silberoxydul ist isolirt mit Gewißheit noch nicht dargestellt worden; man kennt es in seiner Verbindung mit Citronensäure, welche erhalten wird, indem man über erhitztes citronensaures Silberoxyd Wasserstoffgas leitet; das Oxydul zerfällt leicht in Metall und Oxyd.

Silberoxyd. AgO.

Das Silberoxyd ist ein olivengrünes Pulver, das nur wenig beständig ist und schon bis etwas über 100° erhitzt in Metall und Sauerstoff zerfällt. Es löst sich, wie das Bleioxyd etwas in Wasser und ertheilt demselben alkalische Reaction. Das Silberoxyd absorbirt weder in der Wärme noch in der Kälte Sauerstoff; es wird von den meisten Metalloxyden zersetzt. Man erhält das Silberoxyd durch Fällen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Kali; es entsteht ein graubrauner Niederschlag von Silberoxydhydrat, der vorsichtig getrocknet wird. Das Silberoxyd verbindet sich mit dem Ammoniak und bildet

Knallsilber.

das Silberoxyd-Ammoniak, eine unter dem Namen Knall-

silber bekannte Verbindung. Man erhält diesen Körper als schwarzes Pulver, wenn man salpetersaures Silberoxyd in Ammoniak löst und zu der Lösung vorsichtig Kali setzt; es bleibt salpetersaures Kali in Lösung, während Silberoxyd-Ammoniak sich ausscheidet ($AgO,NO_5 + NH_4O + KO = KO,NO_5 + AgO,NH_4O$). Diese Verbindung explodirt bei dem geringsten Druck oder bei Erhitzung selbst unter Wasser mit der größten Heftigkeit. Sie ist ein äußerst gefährlicher Körper.

Das Silberoxyd erscheint in Gestalt langer, metallglänzender Nadeln, die ihren Sauerstoff sehr leicht, und bisweilen selbst unter Explosion verlieren. Man erhält es durch Zersetzen einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermittelst der galvanischen Säule; es scheidet sich am positiven Pole aus. Silbersuperoxyd. AgO_2.

Die Verbindung des Silbers mit dem Schwefel oder das Silbersulfuret AgS findet sich häufig in Natur als Silberglanz und in Verbindung mit andern Schwefelmetallen. Es ist von grauer Farbe, metallglänzend, krystallisirt in Würfeln, schmilzt leicht und absorbirt bei höherer Temperatur mit Leichtigkeit Sauerstoff. Durch Eisen wird es reducirt. Das Schwefelsilber ist eine starke Sulfobase. Man erhält es durch directes Zusammenschmelzen von Schwefel mit Silber oder durch Fällen einer Silbersalzlösung mittelst Schwefelwasserstoff. Verbindungen des Silbers mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod.

Das Chlorsilber kommt in der Natur als Silberhornerz vor. Künstlich und auf nassem Wege dargestellt erscheint es in weißen Flocken, die leicht zu einer Flüssigkeit schmelzen. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer grauen, halbdurchscheinenden Masse, die sich wie Horn mit dem Messer schneiden läßt (Hornsilber). Im frischgefällten Zustande wird es am Lichte geschwärzt, die Schwärzung rührt anfangs von der Bildung einer niedrigeren Chlorverbindung des Silbers und später von der Ausscheidung von metallischem Silber her. In Wasser ist es vollständig unlöslich; es löst sich aber leicht in Ammoniak und unterschweflig- Chlorsilber. AgCl.

sauren Alkalien. In Salzsäure und Kochsalzlösung ist es etwas löslich. Man stellt das Chlorsilber durch Fällen einer Silberoxydsalz mit Salzsäure oder Kochsalzlösung dar, der weiße käsige Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und vor dem Lichte geschützt, getrocknet. — Man benutzt das Chlorsilber zur Darstellung von reinem Silber und zur Versilberung auf kaltem Wege; dies geschieht, indem man ein Gemenge von 1 Th. Chlorsilber, 2 Th. kohlensaurem Kali, $^2/_3$ Th. Kreide und 1 Th. Kochsalz, vermittelst eines befeuchteten Korkes auf den zu versilbernden Gegenstand reibt.

Brom- und Jodsilber. Das Brom- und das Jodsilber werden beide durch Fällen von Silberoxydlösen mittelst Brom- oder Jodkalium erhalten; sie ähneln dem Chlorsilber; das Bromsilber ist von gelblicher Farbe und in Ammoniak schwerer löslich als das Chlorsilber; das Jodsilber schwärzt sich am Lichte nur langsam und ist in Ammoniak fast unlöslich.

Die Eigenschaft des Chlor-, Brom- und Jodsilbers, durch die Einwirkung des Sonnenlichtes allmählig in Metall und Chlor, Brom und Jod zerlegt zu werden, hat man zur Fixirung der Bilder in der Camera obscura, zur Daguerrotypie (Photographie) benutzt. Die Theorie des Vorganges ist in der Kürze folgende. Eine versilberte Kupferplatte wird Dämpfen von Jod ausgesetzt; dadurch bildet sich auf der Oberfläche der Platte eine dünne Schicht von Jodsilber. Bringt man die Platte in die Camera obscura, so entsteht auf derselben nach einiger Zeit ein noch unsichtbares Bild, indem durch das Licht das Jodsilber auf den beleuchteten Stellen reducirt wird. Das Bild tritt zum Vorschein, wenn man die Platte Quecksilberdämpfen aussetzt; das Quecksilber verbindet sich nur mit dem reducirten Silber, kann aber auf das Jodsilber nicht einwirken. Das Bild der Daguerrotypie wird demnach durch ein Amalgam von Quecksilber und Silber hervorgebracht. Wenn das Bild hinlänglich ausgeprägt ist, wird

das unzersetzte Jodsilber durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron entfernt.

Die Verbindungen des Silberoxydes mit den Säuren oder die **Silberoxydsalze** sind zum Theil in Wasser und ohne Zersetzung löslich; sie sind farblos, wenn die Säure ungefärbt war; mit Kali und Natron geben sie einen graubraunen Niederschlag (Silberoxydhydrat); mit Ammoniak bleiben sie unverändert, mit kohlensauren Alkalien entsteht ein weißer Niederschlag (kohlensaures Silberoxyd), der sich in Salpetersäure nicht, leicht aber in Ammoniak löst; mit chromsaurem Kali einen purpurrothen Niederschlag, mit phosphorsauren und arsenigsauren Alkalien einen gelben und mit arseniksauren Alkalien einen rothbraunen Niederschlag; mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag. Das wichtigste Silberoxydsalz ist das **salpetersaure Silberoxyd**. Silberoxydsalze.

Das **salpetersaure Silberoxyd** oder der Silbersalpeter krystallisirt in farblosen, in Wasser leicht löslichen Tafeln, die am Lichte, durch Reduction des Silbers geschwärzt werden; die Lösung ist von hartem, metallischem Geschmacke. Bei gelinder Hitze geschmolzen und in Form von Stängelchen gegossen, bildet dieses Salz den **Höllenstein** (Lapis infernalis); farblose, dünne Cylinder, mit strahligem Bruche. Die Lösung des salpetersauren Silberoxydes hat die Eigenschaft, organische Substanzen schwarz zu färben und die Fäulniß derselben zu verhindern. Wegen der erstern Eigenschaft benutzt man die Lösung zum Schwarzfärben der Haare und zum **Zeichnen der Wäsche**; letzteres geschieht, indem man die Zeuge, die vorher mit einer Lösung von kohlensaurem Natron getränkt und getrocknet worden sind, mit salpetersaurer Silberoxydlösung beschreibt, das entstehende kohlensaure Silberoxyd fällt zwischen den Fasern des Zeuges nieder, wird durch das Licht zerlegt und giebt eine Zeichnung, die nur mit dem Salpetersaures Silberoxyd. AgO, NO_5.

Zeuge selbst verschwinden kann. Der Höllenstein wird bekanntlich in der Chirurgie als Aetzmittel angewendet.

Reagentien auf Silber.

Wie Silber in Lösungen nachgewiesen werden kann, ist schon bei den Silberoxydsalzen angeführt worden. In Legirungen erkennt man die Gegenwart des Silbers, indem man einen kleinen derselben mit Salpetersäure behandelt, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt; der entstehende weiße Niederschlag ist in Salpetersäure nicht, wohl aber in Ammoniak löslich, und schwärzt sich am Lichte.

Das Platin und die dasselbe begleitenden Metalle.

Platin (Pt).

(Aequivalent = 98,7; spec. Gew. = 21,5.)

Platin. Vorkommen desselben.

Das Platin findet sich in Südamerika und am Ural. Es kommt gediegen vor im Platinerz in rundlichen Massen, oder eckigen, platten oder runden Körnern von 16,0—18,9 spec. Gewicht. Das Platinerz enthält außerdem Eisen, Gold, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium und Ruthenium. Diese letzten fünf Metalle sind stete Begleiter des Platins; man nennt dieselben auch Platinmetalle.

Behandlung der Platinerze.

Um aus den Platinerzen das Platin und die übrigen Platinmetalle auszuscheiden, behandelt man dieselben mit kaltem Königswasser so lange, als sich noch etwas löst; man entfernt dadurch das Eisen und das Gold. Darauf kocht man den Rückstand, aus Palladium, Platin, Rhodium, Osmium, Iridium und Ruthenium bestehend, mit Königswasser, dadurch lösen sich die drei ersten der genannten Metalle und es bleibt eine Legirung von Osmium-Iridium zurück, welche auch das Ruthenium enthält. Die das Palladium, Platin und Rhodium enthaltende Lösung, sättigt man zur Abstumpfung der freien Säure mit kohlensaurem

Natron und fügt dann Cyanquecksilber (HgCy) hinzu; dadurch wird das Palladium als Cyanpalladium gefällt; dieses wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht; es entweicht Cyan und das Palladium bleibt in porösem Zustande als Metall zurück. Zu der vom Cyanquecksilber abfiltrirten Flüssigkeit setzt man Salmiak (NH_4Cl), wodurch das Platin als Platinsalmiak ($PtCl_2 + NHCl$) gefällt wird. Aus dem Platinsalmiak wird durch Glühen das metallische Platin als schwammige Masse, als Platinschwamm erhalten. Nehmen wir an, daß die vom Platinsalmiak abfiltrirte Flüssigkeit von den Metallen nur noch Rhodium und Quecksilber, von überschüssig zugesetztem Cyanquecksilber herrührend, enthalte, so schlägt man beide Metalle mittelst Zink nieder, behandelt das entstandene schwarze Pulver mit Salpetersäure, welche das Quecksilber löst und der Rückstand mit Königswasser; verdampft die Lösung unter Zusatz von Kochsalz und behandelt den Rückstand mit siedendem Alkohol. Die in Alkohol nicht lösliche Substanz ist Natrium-Rhodiumchlorid ($NaCl + RCl_3$); durch Glühen dieser Verbindung und Ausziehen der geglühteu Masse mit Wasser erhält man das Rhodium rein. Die in Königswasser nicht löslichen Platinmetalle (Osmium, Iridium, Ruthenium) werden mit Kali und chlorsaurem Kali zusammengeschmolzen und die geschmolzene Masse mit Salpetersäure aus einer Retorte destillirt. Es geht Osmiumsäure über, die mit Ammoniak gesättigt wird. Die Lösung wird mit Salzsäure verdampft und der Rückstand mit Salmiak geglüht. Das Osmium bleibt als bläulichgraue, metallglänzende, poröse Masse zurück. Aus der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit, in welcher sich noch ungelöstes Iridiumoxyd befindet, wird das aufgelöste Iridium durch kohlensaures Natron gefällt und in der Hitze mittelst Wasserstoff reducirt. Um das Ruthenium zu gewinnen, wird der aus Osmium, Ruthenium und Iridium bestehende Rückstand mit Chlor behandelt und aus der wässrigen Lösung desselben das Osmium

und Ruthenium mittelst Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird mit Salpetersäure destillirt, es geht Osmiumsäure über und Rutheniumoxyd bleibt zurück; letzteres wird mit Salpeter zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser gelöst und mit Salpetersäure das Ruthenium als Sesquioxydul gefällt, das mittelst Wasserstoff reducirt wird.

Eigenschaften des Platins.

Das Platin ist ein silberweißes, sehr glänzendes, streck- und hämmerbares Metall; das so weich ist, daß es sich mit der Scheere schneiden läßt. Es läßt sich zu fast mikroskopischen Drähten ausziehen; zu diesem Zwecke überzieht man einen Platindraht mit Silber und läßt das Stück durch die Drahtstrecke gehen, wenn der Draht so fein als möglich ausgezogen worden ist, behandelt man denselben mit Salpetersäure, die das Silber löst, das Platin aber nicht angreift. Das Platin kann bei unserm gewöhnlichen Ofenfeuer nicht geschmolzen werden, in der Weißglühhitze aber wird es weich und läßt sich deßhalb schweißen. Vor dem Knallgasgebläse läßt es sich in kleinen Mengen schmelzen. Man kennt das Platin als Platinschwamm, als Platinmohr und als geschmiedetes Platin. Der Platinschwamm hat, wie schon früher (Seite 56) angegeben worden ist, die Eigenschaft, Gase und besonders Sauerstoff in großer Menge in seinen Poren aufzunehmen; kommt daher Platinschwamm mit Wasserstoffgas zusammen, so findet Entzündung des letzteren und Verbrennen zu Wasser statt. Wie schon erwähnt wurde, erhält man den Platinschwamm als graue lockere Masse, wenn man die Doppelverbindung von Platinchlorid und Chlorkalium, den Platinsalmiak, glüht. Das geschmiedete Platin kann nur durch Austreiben verarbeitet werden; es dient zur Anfertigung vieler chemischer uud technischer Apparate, welche durch die meisten chemischen Agentien nicht angegriffen werden. Das Verfahren den Platinschwamm in compactes Platin zu verwandeln, besteht darin, den gepulverten Schwamm mit Wasser zu einem Brei anzurühren, den Brei in einen konisch geformten

eisernen Cylinder zu pressen und vermittelst eines Stempels so lange darauf zu schlagen, bis der Schwamm sich zu einer Masse vereinigt hat. Die Masse wird dann dem stärksten Ofenfeuer ausgesetzt und durch Hammerschläge in eine homogene Masse verwandelt. Der Platinmohr oder das Platinschwarz ist ein schwarzes Pulver und besteht aus höchst fein zertheiltem Platin, das die Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbiren, in noch höherem Grade, als der Platinschwamm besitzt; es entzündet ebenfalls Wasserstoffgas; mit etwas Alkohol befeuchtet, wird es glühend und es bilden sich mehrere Oxydationsproducte des Alkohols, namentlich Essigsäure. Man stellt den Platinmohr dar, indem man entweder Zink mit Platin zusammenschmilzt und die Legirung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, oder schwefelsaures Platinoxyd mit Alkohol kocht, es findet Entwickelung von Kohlensäure statt und Platinmohr fällt als schwarzes Pulver nieder.

Das Platin verbindet sich mit den Metalloïden, wie mit dem Schwefel, Chlor und Phosphor; mit einigen Metallen bildet es leichtflüssige Legirungen. Die einfachen Säuren sind auf das Platin ohne Einwirkung; nur vom Königswasser wird es zu Platinchlorid gelöst; in Verbindung mit andern Metallen kann es aber auch zum Theil von Salpetersäure angegriffen werden, vorausgesetzt, daß die andern Metalle in Salpetersäure löslich sind. Aetzende Alkalien greifen das Platin an, indem sich dasselbe durch Wasserzersetzung oxydirt und dann als Oxyd eine wirkliche Verbindung mit dem Alkali eingeht, in welcher sich das Platinoxyd als Säure verhält.

Durch Schwefellebern wird das Platin unter Bildung eines in Wasser löslichen Sulfosalzes ebenfalls angegriffen.

Sauerstoff- und Chlorverbindungen des Platins.

Das Platin verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Platinoxydul PtO und zu Platinoxyd PtO_2, mit dem Chlor zu Platinchlorür $PtCl$ und zu Platinchlorid $PtCl_2$.

Wenn man Platinchlorür mit Aetzkali digerirt, so erhält

Platinoxydul. PtO. man ein schwarzes Pulver, das Platinoxydul, welches sich beim Erhitzen in Wasser, Sauerstoff und Metall zerlegt. Wasserfrei stellt man es durch Glühen von Chlorcalcium mit platinsaurer Kalkerde und Ausziehen der Kalkerde aus der geglühten Masse mittelst Salpetersäure dar; es erscheint als violettes Pulver, das sich in Sauerstoffsäuren nicht löst, mit Salzsäure eine braune Flüssigkeit giebt (Platinchlorür), die durch Salmiak nicht gefällt wird (Unterschied vom Oxyd).

Platinoxyd. PtO_2. Das Platinoxyd erscheint als schwarzes Pulver, das beim Erhitzen in Sauerstoff und Metall zerfällt. Es bildet mit Säuren die Platinoxydsalze und mit Basen die platinsauren Salze. Man stellt es dar, indem man zu zwei Aequivalenten salpetersaurem Platinoxyd ein Aequivalent Kali setzt; das Platinoxydhydrat fällt als braunes Pulver zu Boden.

Platinchlorür. $PtCl$. Das Platinchlorür ist ein ziemlich graues, in Wasser unlösliches, in Aetzkali lösliches Pulver, das sich durch starkes Erhitzen leicht zersetzt und durch gelindes Erhitzen des gepulverten Platinchlorids dargestellt wird. Man erhält es auch, indem man schweflige Säure in Platinchloridlösung leitet ($PtCl_2, HO + SO_2 = PtCl + HCl + SO_3$).

Wenn man Platin in Königswasser löst, so erhält man eine
Platinchlorid. $PtCl_2$. gelbe Lösung, die beim Abdampfen das Platinchlorid als rothe, nicht krystallinische Masse hinterläßt; durch Erhitzen derselben bleibt wasserfreies, schwarzes Platinchlorid zurück. Das Platinchlorid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; es verbindet sich mit andern Chlormetallen und bildet wirkliche Salze, in denen der Sauerstoff durch Chlor ersetzt worden ist. Ersetzen wir in der Verbindung des platinsauren Ammoniaks (Platinoxyd-Ammoniak, eine explosive Verbindung, welche durch Fällen von schwefelsaurem Platinoxyd-Ammoniak mit Natron entsteht) $PtO_2 + NH_4O$, den Sauerstoff durch Chlor, so haben wir den schon erwähnten Platinsalmiak, oder das Ammoniumplatinchlorid $PtCl_2 + NH_4Cl$;

diese letztere Verbindung ist ein gelbes, krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, welches beim Glühen metallisches Platin als Platinschwamm hinterläßt. Eine ähnliche Verbindung ist die des Platinchlorids mit dem Chlorkalium, das Kaliumplatinchlorid $PtCl_2 + KCl$. Das Platinchlorid wird als Reagens auf Kali und Ammoniak, so wie die oben erwähnten Doppelverbindungen zur quantitativen Bestimmung beider Körper angewendet.

Das Platin wird aus seinen Lösungen durch alle unedlen Metalle regulinisch gefällt. Schwefelwasserstoff erzeugt einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelplatin, der sich in Schwefelammonium löst. Chlorkalium und Salmiak erzeugen in nicht zu sehr verdünnten Lösungen von Platinchlorid gelbe, krystallinische Niederschläge. Zinnchlorür bewirkt in seinen Lösungen eine intensiv dunkelrothbraune Färbung der Flüssigkeit, aber keine Fällung. Reagentien auf Platin.

Palladium; Aequivalent = 53,4; spec, Gewicht = 11,8—12, 14; hat die Farbe des Platins, ist aber aber etwas weißer, glänzend, stark- und dehnbar, schmilzt nur im heftigsten Feuer und ist schweißbar; es löst sich in Salpetersäure und Königswasser auf. Von dem Platin unterscheidet es sich dadurch, daß, wenn man auf Palladium einen Tropfen Jodtinctur bringt und denselben über der Lampe verdampfen läßt, ein schwarzer Fleck von Jodpalladium zurückbleibt, was bei dem Platin nicht der Fall ist. Wenn man metallisches Palladium in eine Alkoholflamme hält, so berußt es, und es bildet sich Kohlenstoffpallodium als schwarze, warzenförmige Masse; Iridium verhält sich eben so, nicht aber das Platin. Man wendet das Palladium zur Anfertigung feiner nautischer Meßinstrumente an; das Chlorpalladium dient als Reagens auf Jod und zur quantitativen Bestimmung dieses Körpers. Hauptsächlichste Eigenschaften der Platinmetalle. Palladium. Pa.

Rhodium. Aequivalent = 52,1; spec. Gewicht = 11,0. Rhodium. Rh.

Das Rhodium ist weder schmelz-, noch schweißbar; man kennt es nur als zusammenhängende, harte, spröde, leicht pulverisirbare Masse, die sich in keiner Säure, selbst in Königswasser nicht löst; nur in Legirungen, wie z. B. in dem Platinerze, wird das Rhodium von Königswasser aufgelöst. Durch Glühen mit Salpeter wird es oxydirt.

Iridium. Ir. Iridium. Aequivalent = 98,7; spec. Gewicht = 15,7 —23,5. Das Iridium ist von grauer Farbe, schwieriger schmelzbar als Platin. Es läßt sich gut poliren, verträgt aber keine Hammerschläge; es springt dadurch und läßt sich sogar pulvern. Löst sich weder in Salpetersäure, noch in Königswasser; wird aber durch Zusammenschmelzen mit Salpeter oxydirt.

Osmium. Os. Osmium. Aequivalent = 99,6; spec. Gewicht = 10,0. Das Osmium ist von bläulich weißer Farbe, in dünnen Blättchen biegsam, läßt sich leicht pulvern und hat bis jetzt noch nicht geschmolzen werden können. Bei Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt es zu flüchtiger Osmiumsäure, welche die Eigenschaft hat, die Alkoholflamme leuchtend zu machen.

Ruthemium. Rt. Das Ruthenium ist nur wenig bekannt; man erhält es durch Reduction als Rutheniumsesquioxydul durch Wasserstoff in kleinen, metallglänzenden, porösen Stücken, die spröde, unschmelzbar sind und sich in Säuren lösen. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich.

Gold (Au).

(Aequivalent = 199; spec. Gewicht = 19,4.)

Gold. Vorkommen und Eigenschaften desselben. Das Gold findet sich in losen Körnern nnd Stücken gediegen im Sande der Flüsse, meistens mit Silber legirt. Außerdem kommt es mit Tellur verbunden in Verbindungen vor, in welchem das Tellur die Stelle des Schwefels vertritt. Es findet sich ferner in den meisten Silber- und Bleierzen. Afrika, Ungarn, der

Ural, Südamerika und besonders Californien liefern die größte Menge des Goldes. Das reine Gold ist von schöner, gelber Farbe und nimmt eine gute Politur an. Es ist unter allen Metallen das dehnbarste und geschmeidigste; das dünnste Blattgold hat nur eine Dicke von $^1/_{25000}$ Linie. In dünnen Blättchen ist es mit grüner Farbe durchscheinend. Es schmilzt bei 1200°, dehnt sich beim Schmelzen stark aus und zieht sich beim Erkalten wieder bedeutend zusammen; es eignet sich deßhalb zu Gußwaren. Während des Erkaltens krystallisirt es häufig in Würfeln. An der Luft wird es selbst in geschmolzenem Zustande nicht verändert; im Focus großer Brennspiegel und vor dem Knallgasgebläse verflüchtigt es sich. Da es sich in feuchter Luft unverändert hält, so benutzt man es zum Ueberziehen solcher Gegenstände, die vor der Einwirkung der Witterung geschützt werden sollen Das Gold verbindet sich leicht mit Chlor, Brom, Jod und mit den Metallen. Von einfachen Säuren wird es nicht angegriffen, von Königswasser aber zu Goldchlorid gelöst.

Wo sich das Gold gediegen im Sande findet, wird dasselbe von dem größten Theile des Sandes durch Schlämmen befreit und aus dem Rückstand das Gold entweder vermittelst Quecksilber oder Königswasser ausgezogen. Umständlicher ist die Gewinnung des eingesprengten Goldes, wobei das Erz zu Mehl gepocht und darauf der Amalgamation unterworfen wird; zuweilen wendet man auch die Eintränkarbeit an, welche darin besteht, daß man die goldhaltigen Schwefelmetalle röstet und dann schmilzt. Der durch das Schmelzen erhaltene Rohstein wird von Neuem geröstet, mit Blei oder Bleiglätte zusammengeschmolzen und dann auf dem Treibheerde, der beim Silber beschrieben worden ist, behandelt. Das auf diese Weise erhaltene Gold enthält gewöhnlich kleine Mengen von andern Metallen und namentlich von Silber. Am besten trennt man das letztere durch die Scheidung in die Quart oder Quartation. Diese Me- Gewinnung des Goldes.

thode besteht darin, daß man das silberhaltige Gold mit so viel Silber zusammenschmilzt, daß letzteres mindestens $^3/_4$ beträgt und die Legirung mit Salpetersäure oder besser mit Schwefelsäure behandelt. Es bleibt das Gold ungelöst als braunes Pulver zurück. Das zurückbleibende Gold wird in einem Graphittiegel mit Borax und Salpeter umgeschmolzen. Wie man aus dem Silber kleine Menge Gold ausziehen kann, ist schon bei dem Kupfervitriol angegeben worden (Affinirmethode). Um chemisch reines Gold zu erhalten, wird das käufliche Gold in Königswasser gelöst, die überschüssige Säure verdampft, die Flüssigkeit vom ungelösten Chlorsilber abfiltrirt und mit schwefelsaurem Eisenoxydul oder Oxalsäure gefällt; in beiden Fällen wird das Gold metallisch als braunes Pulver niedergeschlagen. Im ersteren Falle: $Au\,Cl_3 + 6\,Fe\,O, SO_3 = 2\,Fe\,O, 3\,SO_3 + Fe_2\,Cl_3 + Au$, im zweiten Falle: $Au\,Cl_3 + 3\,HO + 3\,C_2\,O_3 = Au + 3\,Cl\,H + 6\,CO_2$.

Anwendung des Goldes.

Feines Gold wird nicht verarbeitet, da es zu weich ist und überhaupt nicht gut verarbeitet werden kann; es wird höchstens zu Blattgold und zum Malen auf Glas und Porcellan angewendet. Das verarbeitete Gold ist stets mit Kupfer oder mit Silber legirt, ein solches Gemisch ist weit härter als feines Gold. Um die Zusammensetzung einer solchen Legirung ausdrücken zu können, theilt man die Mark $= ^1/_2$ Pfund in 24 Karate, den Karat in 12 Grän. Unter 18 karätigem Golde versteht man solches, das auf die Mark 18 Karat Gold und 6 Karat Kupfer oder Silber enthält. Die Kupferlegirung wird die rothe Karatirung, die Silberlegirung die weiße Karatirung genannt. Die Anwendung des Goldes zu Münzen, Geräthen und Schmucksachen ist bekannt. Das Ueberziehen von metallenen Gegenständen mit

Vergoldung.

Gold oder die Vergoldung kann entweder geschehen auf warmem Wege (Feuervergoldung), auf nassem Wege und auf galvanischem Wege. Die Feuervergoldung wird vorgenommen, indem man auf die zu vergoldende, vorher durch Ein=

tauchen in Salpetersäure gereinigte Oberfläche Goldamalgam aufträgt und das Quecksilber darauf durch Erhitzen verflüchtigt; das Gold bleibt als dünne Schicht auf den Gegenstand haften. Die Oberfläche wird dann polirt. Auf nassem Wege vergoldet man, indem man Leinwand mit Goldchlorid tränkt und die Leinwand zu Kohle verbrennt; die zurückbleibende, mit höchst fein zertheiltem Gold gemengte Kohle wird mittelst eines in Salzwasser getauchten Korkes auf die vorher gereinigte Fläche des zu vergoldenden Gegenstandes eingerieben. Anstatt dieses Pulvers wendet man zum Vergolden von Eisen oder Stahl eine Lösung von Goldchlorid in Aether an, welche man auf die Fläche aufträgt und verdunsten läßt. Sowohl die Feuervergoldung, als auch die Vergoldung auf nassem Wege sind in der neuesten Zeit zum größten Theile durch die galvanische Vergoldung verdrängt worden. Das Gold hat das mit dem Kupfer gemein, daß es aus seinen Lösungen in compacten Massen auf andere Metalle ausgefällt wird. Als Flüssigkeit zum Vergolden wendet man eine Lösung von Kaliumgoldcyanid an, welche man darstellt, indem man 1 Th. Gold in Königswasser löst, die Lösung vorsichtig bis zur Trockne verdampft, den Rückstand in 300 Th. Wasser löst, in welchem vorher 10 Th. Blutlaugensalz gelöst wurden. Die Flüssigkeit wird nach einiger Zeit von ausgeschiedenem Berlinerblau abfiltrirt; man bringt in dieselbe den zu vergoldenden Gegenstand und verbindet letzteren durch Platindrähte mtt den Polen eines galvanischen Apparates. — Die Vergoldung des Salzes mittelst Blattgold gehört der Technologie an.

Sauerstoff-verbindungen des Goldes.

Das Gold verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Goldoxydul AuO und zu Goldoxyd AuO_3.

Goldoxydul. AuO.

Das Goldoxydul erscheint als grünes, wenig beständiges Pulver, das sich schon unter dem Einflusse des Lichtes in Goldoxyd und metallisches Gold zersetzt. Es löst sich in Kalilauge, die Lösung wird aber bald zersetzt, indem sich goldsaures Kali bil-

det, das aufgelöst bleibt und metallisches Gold sich ausscheidet. Durch Uebergießen von Goldchlorür mit Kalilösung erhält man es als dunkelviolettes Pulver.

Goldoxyd. $Au\,O_3$.

Das **Goldoxyd** oder die **Goldsäure** erscheint als Hydrat röthlich gelb und an der Luft getrocknet kastanienbraun. Es wird durch die Wärme und durch einige Metalloïde zersetzt; es verbindet sich nur schwierig mit den Sauerstoffsäuren, leicht aber mit den Alkalien, besonders mit dem Ammoniak, mit welchem es eine explosive Verbindung, das **Knallgold** ($Au\,O_3, 2\,NH_3 + HO$) bildet. Man erhält das Goldoxyd, indem man Goldchlorid mit gebrannter Talkerde digerirt, den entstandenen, aus goldsaurer Talkerde bestehenden Niederschlag auswäscht und mit verdünnter Salpetersäure digerirt, welche die Talkerde auflöst, das Goldoxyd aber ungelöst zurückläßt.

Verbindungen des Goldes mit Schwefel und Chlor. Schwefelgold.

Das Gold verbindet sich mit dem Schwefel zu **Goldsulfür** $Au\,S$ und zu **Goldsulfid** $Au\,S_3$; das erstere stellt man als dunkelbraunes Pulver dar, indem man eine **siedende** Lösung von Goldchlorid mittelst Schwefelwasserstoff fällt; das **Goldsulfid** durch gleiche Behandlung einer **kalten** Lösung; es ist von braungelber Farbe. Beim Erhitzen werden beide Schwefelungsstufen zersetzt; Gold kann daher mit dem Schwefel nicht durch Zusammenschmelzen verbunden werden.

Chlorgold.

Das Gold verbindet sich mit dem Chlor zu **Goldchlorür** $Au\,Cl$ und zu **Goldchlorid** $Au\,Cl_3$. Das **Goldchlorür** erscheint als gelblich weißes Pulver, das durch Erhitzen von Goldchlorid gewonnen wird; es löst sich nicht in Wasser, zersetzt sich aber in Gold und Goldchlorid. Das **Goldchlorid** wird durch Auflösen von Gold in Königswasser erhalten, beim Abdampfen der Lösung erhält man eine krystallisirte Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure. Diese Krystalle sind von gelber Farbe und zerfließen an der Luft; sie lösen sich außerdem in Alkohol, Aether und einigen ätherischen Oelen. Das Goldchlorid

Wagner, Johann Rudolf <<von>>,

Die Chemie fasslich dargestellt nach dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft

Bd.: 1

Leipzig (1850)